ZUR KINETIK DES KRISTALLWACHSTUMS IN WÄSSERIGEN LÖSUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
ROLAND REICH
aus Göttingen

Göttingen 1965

ZUR KINETIK DES KRISTALLWACHSTUMS IN WÄSSERIGEN LÖSUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Roland Reich
aus Göttingen

Göttingen 1965

D 7

Referent: Prof. Dr. C. Wagner

Korreferent:

Tag der mündlichen Prüfung:

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Diese Arbeit wurde im Einvernehmen mit Herrn Professor Dr. Carl Wagner auf Anregung und unter Leitung von Herrn Dr. Manfred Kahlweit in der Zeit von Oktober 1961 bis Juli 1964 im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen ausgeführt.

Herrn Professor Dr. Carl Wagner danke ich herzlich für Diskussionen und wertvolle Hinweise, Herrn Dr. Manfred Kahlweit für die Anregung zu diesen Untersuchungen und Förderung der Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Formelzeichen	1
1. Einleitung	6
2. Theorie des Wachstums realer Kristalle	
a) Wachstum unpolarer Kristalle aus der Gasphase	17
b) Wachstum und Auflösung in wässerigen Lösungen	34
c) Der Einfluß von Fremdstoffen	51
3. Experimentelle Methoden	
a) Prinzip der Messungen	58
b) Versuchsanordnung	61
c) Formeln zur Auswertung der Messungen	64
4. Experimentelle Ergebnisse	
a) Meßwerte und Kurven	74
b) Zusätzliche Beobachtungen und Diskussion	89
c) Konsequenzen für die Umlösung	95
Zusammenfassung	100
Literatur	103

Formelzeichen

a Abstand zwischen zwei benachbarten Gleichgewichtspositionen eines adsorbierten Bausteins auf der Kristalloberfläche

A_D Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion

b Länge des Burgervektors einer Spiralversetzung

c Konzentration des untersuchten Stoffes in der Lösung [mol/cm^3]

c_A Anfangskonzentration

c_b "Bruttokonzentration" des Stoffes in der Suspension unter Einbeziehung des Niederschlages

c_F Konzentration an Fremdstoff in der Lösung

c_r Konzentration dicht an der Kristalloberfläche (auf der dem Kristall zugewandten Seite der Diffusionsschicht)

c_s Sättigungskonzentration

Δc_s Differenz zwischen der "scheinbaren" und der wahren Sättigungskonzentration, vgl. Seite 52

d Abstand zwischen zwei benachbarten entgegengesetzt geladenen Ionen

D Diffusionskoeffizient

D_{ad} Oberflächendiffusionkoeffizient

e_o elektrische Elementarladung

E_H für die Bildung einer Halbkristallage aus einer glatten Stufe erforderliche Energie, vgl. Seite 40 f.

E_z Verzerrungsenergie

E_φ die durch das elektrische Feld bedingte Energiedifferenz beim Übergang eines Ions aus der Lösung in die unmittelbare Nachbarschaft einer Halbkristallage, vgl. Seite 44 f.

$f(r,t)$ Verteilungsfunktion entsprechend Gl. (64)

F die von einem Mol der Substanz in monomolekularer Schicht eingenommene Fläche

G Schubmodul [dyn/cm^2]

h Höhe eines Zylinders

H_1 letzte Lösungswärme pro Mol

j der Fluß, d.h. die pro Zeiteinheit auf der Oberflächeneinheit des Kristalls angelagerte Substanzmenge, gemessen in $\left[\frac{mol}{cm^2 sec}\right]$

j_i ($= j \cdot N_L$) Fluß, gemessen in [Zahl der Moleküle pro $cm^2 sec$]

j_F Fluß der auf die Kristalloberfläche auftreffenden Fremdstoffmoleküle

$\overleftarrow{j}$ Teilstromdichte des Wachstums

$\overrightarrow{j}$ Teilstromdichte der Auflösung

k BOLTZMANNsche Konstante

k_1 [cm/sec] Steigung der Kurve $j(c)$ in demjenigen Konzentrationsbereich, wo die Kurve praktisch eine Gerade ist

k_2 [$cm^4/mol\ sec$] Konstante entspr. Gl. (44)

K Kraft

L ($= L' + L_{des}$) Energiedifferenz zwischen einem Baustein in der Halbkristallage und einem Baustein in der umgebenden Phase des Kristalls (Verdampfungsenergie bzw. letzte Lösungswärme pro Molekül bzw. pro Ion)

L' Energiedifferenz zwischen einem Baustein in einer Halbkristallage und einem auf einer glatten Fläche adsorbierten Baustein

L_{des} Desorptionsenergie eines adsorbierten Bausteins in die den Kristall umgebende Phase

m Molekülmasse

n Zahl der Mole

N_L LOSCHMIDTsche Zahl

p Dampfdruck

p_s Sättigungsdampfdruck

r entweder Polarkoordinate, d.h. Abstand vom Durchstoßpunkt einer Spiralversetzung durch die Kristalloberfläche

oder Kristallradius, d.h. Radius einer Kugel von gleichem Volumen wie der Kristall

r_A Anfangsradius der Kristalle

r_m Radius der größten Kristalle

r_∞ Kristallradius am Ende des Versuchs

r_o Gleichgewichtsradius des Loches im Zentrum einer Spiralversetzung, gegeben durch Gl. (31)

R entweder allgemeine Gaskonstante

oder gemessener elektrischer Widerstand in der Meßzelle

R_s Widerstand der gesättigten Lösung

R_b definiert durch Gl. (70), Seite 68

ΔR; ΔR_s definiert auf Seite 71 f.

s Weg einer Kraft

t Zeit

T Temperatur

u Umfang einer Netzebeneninsel

v Geschwindigkeit, mit welcher eine Kristallstufe durch Anlagerung neuer Bausteine senkrecht zu ihrer Tangente über die Kristalloberfläche wandert

v_∞ Wanderungsgeschwindigkeit einer geraden Kristallstufe

v_ρ Wanderungsgeschwindigkeit einer Stufe vom Krümmungsradius ρ

V Molvolumen

x mittlere Verschiebung eines adsorbierten Bausteins auf der Oberfläche entsprechend Gl. (5)

x_o mittlerer Abstand zwischen zwei Halbkristallagen in einer monomolekularen Kristallstufe

x_F mittlerer Abstand zwischen zwei adsorbierten Fremdstoffmolekülen

z Zahl der Dissoziationsprodukte eines Moleküls

α Akkommodationskoeffizient, vgl. Gl. (3)

β Neigungswinkel der Spiraltangente gegen die Kreistangente

γ [erg/cm] spezifische freie Randenergie

Γ_o Zahl der Gitterplätze pro Oberflächeneinheit

Γ_s Oberflächenkonzentration an adsorbierten Bausteinen im Sättigungszustand, [Zahl/cm^2]

Γ_F Oberflächenkonzentration an adsorbierten Fremdstoffmolekülen

δ Diffusionsschichtdicke

Δ als alleinstehendes Symbol: eine spezielle Konzentrationsdifferenz entsprechend Seite 43 f; sonst Differenz der durch das nachfolgende Symbol bezeichneten Größe

ϵ Dielektrizitätskonstante

ϑ Polarkoordinate (Winkel)

λ Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kristallstufen

μ chemisches Potential der Bausteine in einer Kristallstufe

μ_s chemisches Potential in einer geraden Stufe (Sättigungspotential)

μ_ρ chemisches Potential in einer Stufe vom Krümmungsradius ρ

$\Delta\mu_z$ die durch die Verzerrung des Kristallgitters in der Nähe einer Versetzung bedingte Erhöhung des chemischen Potentials

ν Frequenz (z.B. Schwingungsfrequenz der Atome)

ρ Krümmungsradius einer Kristallstufe

ρ^* derjenige Stufenkrümmungsradius, welcher mit seiner übersättigten (oder untersättigten) Umgebung im labilen Gleichgewicht steht (Flächenkeimradius), gegeben durch Gl.(16a)

σ [erg/cm^2] spezifische freie Grenzflächenenergie

σ_M [erg/mol] molare freie Grenzflächenenergie, vgl. Seite 40

τ_{ad} mittlere Zeitspanne zwischen Adsorption und Desorption eines Bausteins, gegeben durch Gl. (6)

τ_H Relaxationszeit entsprechend Gl. (37), Seite 43 f.

ω Winkelgeschwindigkeit einer Spiralstufe in ihrer stationären Form

1. Einleitung

Die Frage nach der Entstehung der verschiedenen Erscheinungsformen der Kristalle ist nicht nur im Rahmen der allgemeinen Naturerkenntnis ein außerordentlich faszinierendes Problem, sondern hat auch praktische Bedeutung, wie etwa für die chemische Analyse, für die Herstellung photographischer Suspensionen, für die Züchtung von piezoelektrischen Kristallen oder von Kristallen für optische Zwecke. Die Kinetik von Wachstum und Auflösung der Kristalle ist ferner bei der Alterung von Niederschlägen durch Umlösung von Interesse, auch im Hinblick auf ähnliche Vorgänge in festen Legierungen.

Daher haben sich von jeher zahlreiche Forscher mit dem Kristallwachstum beschäftigt. Die theoretischen Überlegungen konzentrierten sich dabei mehr und mehr auf den übersichtlichsten Fall, nämlich auf das Wachstum aus der Gasphase. Dagegen wurde die Behandlung der Vorgänge in wässerigen Lösungen wegen der dabei zu erwartenden Schwierigkeiten von den Theoretikern nur sehr zögernd in Angriff genommen.

In der vorliegenden Arbeit wird nun gezeigt, daß bei Weiterentwicklung der theoretischen Vorstellungen und Übertragung auf wässerige Lösungen einige zunächst erstaunliche empirische Befunde zumindest qualitativ verständlich sind und zum Teil auch quantitativ gedeutet werden können.

Ein besonders durchsichtiges Beispiel sei an dieser Stelle vorweggenommen:

Wie bereits im Jahre 1909 von MARC[1)] beobachtet wurde,

ist die Auflösungsgeschwindigkeit von kristallinen Niederschlägen bei gegebener Untersättigung in vielen Fällen ganz erheblich größer als die Wachstumsgeschwindigkeit bei einer vergleichbaren Übersättigung. (Bei den von uns untersuchten Substanzen ist dieses Verhalten am deutlichsten bei MgC_2O_4 und BaC_2O_4 ausgeprägt, vgl. Abbn. 6 und 7). Diese Beobachtung scheint in einem gewissen Widerspruch zu der Vorstellung eines dynamischen Gleichgewichts am Sättigungspunkt und einer Umkehrbarkeit von Auflösung und Wachstum zu stehen. Eine qualitative Bestätigung des Befundes von MARC am Beispiel des AgCl durch DAVIES und NANCOLLAS[2] galt daher noch im Jahre 1955 als sehr bemerkenswert.

Andererseits werden aber diese Beobachtungen im Anschluß an die bereits um 1930 von KOSSEL[3], STRANSKI[4]) und VOLMER[5]) entwickelten Vorstellungen über Kristallwachstum und Flächenkeimbildung ohne weiteres verständlich:

Aus der Berechnung der Anlagerungsenergien eines Bau-

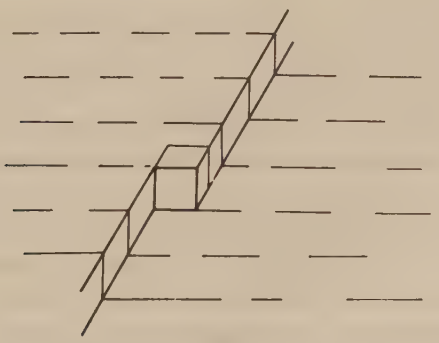


Abb. 1. Halbkristallage

steins für die verschiedenen Positionen in der Kristalloberfläche ergibt sich nämlich, daß der Einbau oder Abbau der Gitterbausteine am wachsenden oder sich auflösenden Kristall vornehmlich in den sogenannten "Halbkristallagen" erfolgen muß. Darunter versteht man Absätze innerhalb von monomolekularen Stufen auf dicht gepackten Netzebenen (Abb. 1).

An einem abgerundeten Einkristall müssen nun naturgemäß die zu einer dicht gepackten Netzebene parallel liegenden Oberflächenbereiche eine kleinere Dichte an Halbkristallagen aufweisen als die Zwischenbereiche und daher in einer übersättigten Umgebung auch langsamer wachsen als diese*). Die schneller nach außen wachsenden Zwischenbereiche verschwinden schließlich, so daß dann der Kristall nur noch von den dicht gepackten Netzebenen als glatten Flächen begrenzt ist.

Eine schöne Bestätigung für dieses Bild stellen die zuerst 1911 von ARTEMIEW[7]) durchgeführten Wachstumsversuche an kugelförmigen Einkristallen dar. Entsprechende Versuche sind später noch mehrfach ausgeführt worden (NEUHAUS[8]), STRANSKI[9]).

---

*) Unter "Wachstum einer Fläche" wird dabei nicht etwa die Zunahme der Flächenausdehnung sondern die Parallelverschiebung der Fläche in Richtung iherer Normalen verstanden. Falls die Nachbarflächen nicht ebenfalls parallel verschoben werden, so hat in diesem Sinne gerade das "Wachstum" einer Fläche zur folge, daß sie immer kleiner wird und schließlich verschwindet. Daraus ergibt sich übrigens eine scheinbar paradoxe Konsequenz, falls man den verschiedenen Flächen verschiedene Sättigungskonzentrationen zuschreibt: In einer gesättigten Lösung sollten dann nämlich die Flächen mit der größten Löslichkeit die stabilen Begrenzungsflächen darstellen.

Im übrigen ist ganz allgemein die Entstehung von Kristallen mit definierten, ebenen Begrenzungsflächen ein Zeichen dafür, daß in den betreffenden Fällen die Wachstumsgeschwindigkeit durch die Zahl der Halbkristallagen bestimmt wird. (Dicht unter dem Schmelzpunkt kann dagegen durch thermische "Aufrauhung" die Oberflächendichte an Halbkristallagen auch auf den dicht gepackten Netzebenen so groß werden, daß die Kinetik des Wachstums durch einen anderen, davon unabhängigen Prozeß bestimmt wird. Es sei darauf hingewiesen, daß die aus der Schmelze gezogenen Einkristalle im allgemeinen rund sind.)

Beim Wachstum wandern die auf glatten Flächen etwa vorhandenen Stufen durch Anlagerung neuer Bausteine bis an die Kante des Kristalls, wodurch die Halbkristallagen verschwinden. Falls jetzt nicht durch Gitterfehler neue Stufen entstehen, so müssen nach VOLMER[5] und STRANSKI[6] für weiteres Wachstum zweidimensionale Keime auf den glatten Flächen gebildet werden. Bei der Auflösung verläuft der Vorgang umgekehrt: Während beim Wachstum die Halbkristallagen an den Kanten des Kristalls verschwinden, werden bei der Auflösung an den Kanten immer neue Stufen und Halbkristallagen gebildet, die ins Innere der Flächen hineinwandern. Während beim Wachstum die abgerundeten Bereiche unter Ausbildung von glatten Flächen und Kanten aufgefüllt werden, werden bei der Auflösung die Ecken und Kanten des Kristalls abgerundet; dabei entstehen dann wieder die aufgerauhten Oberflächenbereiche, an denen die Kinetik wegen der höheren Dichte an Halbkristallagen schneller abläuft. In Übereinstimmung mit dieser Theorie stellt man

tatsächlich bei mikroskopischer Beobachtung des Auflösungsvorganges allgemein eine Abrundung der Kristalle fest (vgl. SPANGENBERG[10]), was sich z.B. bei auf dem Objektträger aufgewachsenen $KClO_4$-Kristallen besonders gut verfolgen läßt.

Es war also im Sinne dieser Theorie durchaus zu erwarten, daß die Auflösung kristalliner Niederschläge in vielen Fällen schneller verläuft als das Wachstum. Zwar ist dieser Satz nicht ausdrücklich formuliert worden, ist aber doch stillschweigend in den theoretischen Vorstellungen enthalten, so z.B. in dem Hinweis von VOLMER[11], daß dem Wachstum einer Kugel die Auflösung einer Hohlkugel entsprechen würde: Nur dann würden in beiden Fällen nach und nach glatte Flächen entstehen, an denen eine Fortführung des Vorganges im Idealfalle nur durch Flächenkeimbildung bzw. Lochkeimbildung möglich wäre.

Wie groß der Unterschied zwischen Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit im einzelnen Falle tatsächlich ist, hängt freilich noch von verschiedenen Faktoren ab:

Zunächst kommt es darauf an, ob die Wachstumsgeschwindigkeit überhaupt durch die Zahl der Halbkristallagen bestimmt wird oder durch die Geschwindigkeit eines vorgelagerten Teilschrittes wie z.B. räumliche Diffusion (in dem Falle verläuft natürlich das Wachstum genau so schnell wie die Auflösung).

Ferner spielt die Größe der Kristalle eine gewisse Rolle: Sind die Kristalle sehr groß, so reicht unter Umständen die Wanderungsgeschwindigkeit der Stufen nicht aus, um einen Kristall während der Dauer eines Auflösungsversuches von den Kanten her gleichmäßig mit Halbkristallagen zu bedecken. Sind die

durch Auflösung der Kanten erfaßten Oberflächenbereiche klein gegen die gesamte Oberfläche des Kristalls, so kann man mit einem annähernd symmetrischen Verlauf von Auflösung und Wachstum rechnen. Dasselbe gilt auch, wenn man die Kanten künstlich gegen die Auflösung schützt. Auflösung und Wachstum sind dann in gewissen Grenzen reversibel.

Schließlich ist natürlich auch die Art des Kristallgitters für den quantitativen Unterschied zwischen Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit entscheidend. Es ist wesentlich, wie stark sich die anderen bei der Auflösung teilweise freigelegten kristallographischen Netzebenen in Packungsdichte und Bindungsenergien von den glatten Gleichgewichtsflächen unterscheiden. - Speziell für Ionenkristalle muß noch hervorgehoben werden, daß (im Gegensatz zu Kristallen mit nicht polarer Bindung) die Bausteine in den Ecken und Kanten elektrostatisch merklich fester gebunden sind als die Bausteine in den Halbkristallagen und Stufen der Gleichgewichtsflächen.

Nach den Berechnungen von KOSSEL[3] und STRANSKI[4] beträgt zum Beispiel die Verdampfungsenergie eines Ions aus einer Würfelecke des NaCl-Gitters (unter Vernachlässigung der Deformierbarkeit der Ionen) $1{,}3440\ e_o^2/d$ (e_o = elektrische Elementarladung, d = Ionenabstand), bei Verdampfung aus einer Halbkristallage dagegen nur $0{,}8737\ e_o^2/d$, da hier die im Vergleich zur Würfelecke zusätzlich vorhandenen Nachbarn in summa mehr abstoßende als anziehende Kräfte ausüben. (Aus dem gleichen Grunde ist auch die Flächenkeimbildung beim NaCl-Gitter auf Würfelecken energetisch günstiger als auf Flächenmitten.) Für das CsCl-Gitter sind entsprechende Berechnungen von KLEBER[12] durchgeführt worden.

Bei Ionenkristallen ist daher im Prinzip zur Auflösung

der Ecken und Kanten auch eine gewisse kleine Untersättigung nötig; liegt die Konzentration in der Lösung darüber, so ist die Auflösung - ähnlich wie das Wachstum - nur mit Hilfe von Gitterfehlern möglich. Bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse kommen wir darauf noch zurück.

Ein weiteres zunächst sehr erstaunliches Ergebnis der Versuche von MARC[1] bestand darin, daß sich die Wachstumsgeschwindigkeit kritalliner Niederschläge von K_2SO_4, $KAl(SO_4)_2$, $NH_4Al(SO_4)_2$, $K_2Cr_2O_7$ und $AgCH_3CO_2$ bei 0° C im untersuchten Konzentrationsbereich (bis 25 % Übersättigung) recht gut durch den Ansatz

$$j = \text{const.}\ (c - c_s)^2 \qquad (1)$$

darstellen ließ. Dabei ist j der Fluß, d.h. die pro Zeiteinheit auf der Oberflächeneinheit angelagerte Substanzmenge in [mol/cm^{2}sec], c die Konzentration in der Lösung, c_s die Sättigungskonzentration. Die annähernde Gültigkeit dieser empirischen Gleichung ist seitdem noch für eine Reihe anderer Stoffe bestätigt worden, besonders exakt 1955 von DAVIES und JONES[13] für Niederschläge von AgCl. Auch wir fanden diese Beziehung besonders an den Erdalkalioxalaten gut erfüllt.

Es wurde mehrfach versucht, die Gl. (1) als eine Reaktion zweiter Ordnung mit Zweierstößen der beteiligten Ionen zu deuten. Die derartigen Ableitungen von Gl. (1) unter Annahme irgendwelcher Komplikationen in der adsorbierten Schicht sind jedoch alle nicht stichhaltig. Stattdessen führt ein solches Bild immer zu dem Ansatz (vgl. KAHLWEIT[14], Gl. 8)

$$j = \text{const.}\ (c^2 - c_s^2) \qquad (2)$$

Das Erstaunliche an der Gl. (1) ist, daß die Kurve j(c) im Gegensatz zu Gl. (2) mit horizontaler Tangente in den Sättigungspunkt einmündet. Würde man sich eine solche Kurve als Überlagerung aus einer Teilstromdichte des Wachstums $\overleftarrow{j}(c)$ und einer davon unabhängigen, praktisch konstanten Teilstromdichte der Auflösung $\overrightarrow{j}$ entstanden denken, so müßte die Kurve $\overleftarrow{j}(c)$ bei einer bestimmten, endlichen Höhe eine horizontale Wendetangente aufweisen. Schon diese Aussage wäre physikalisch unverständlich. Als weitere Forderung müßte aber noch hinzukommen, daß dieser Terrassenpunkt der Kurve $\overleftarrow{j}(c)$ bei allen Systemen immer genau bei der Sättigungskonzentration liegen müßte, d.h. an der Stelle, wo $\overleftarrow{j}(c) = \overrightarrow{j}$ wird. Das aber würde im Widerspruch zu der Voraussetzung stehen, daß die beiden Teilstromdichten voneinander unabhängig sein sollten. Die besagte horizontale Tangente der Kurve j(c) ist also mit der gegenseitigen Unabhängigkeit der beiden Teilstromdichten nicht vereinbar. Daher muß jede kinetische Theorie, die den Sättigungspunkt als dynamisches Gleichgewicht zwischen zwei voneinander unabhängigen Teilstromdichten auffaßt, zu einer endlichen Tangentensteigung im Sättigungspunkt führen. (Die üblichen kinetischen Betrachtungen mit Hin- und Rückreaktion führen ja auch in homogenen Systemen nie zu dem Ergebnis, daß die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration eines Reaktionsteilnehmers im Gleichgewicht verschwinden würde.) Die horizontale Tangente im Sättigungspunkt zeigt

daher, daß es sich hier nicht um ein echtes dynamisches Gleichgewicht im üblichen Sinne handeln kann.

Das Bild eines dynamischen Gleichgewichts läßt sich jedoch wenigstens bis zu gewissem Grade durch die Annahme aufrecht erhalten, daß die Zahl der Reaktionsmöglichkeiten eine spezielle Funktion der Konzentration ist. Das bedeutet bildlich gesprochen, daß die Zahl der "offenen Türen", durch welche die Reaktionsschritte in beiden Richtungen stattfinden können, am Sättigungspunkt verschwindend klein wird. (Dann ist $\overrightarrow{j}$ von der Zahl der "Türen" abhängig und damit indirekt eine Funktion von c bzw. von $\overleftarrow{j}(c)$.) In diesem Falle würde sich für die Kurve j(c) tatsächlich die geforderte horizontale Tangente ergeben. Zwar werden dann am Sättigungspunkt beide Teilstromdichten einzeln gleich Null; dividiert man jedoch $\overleftarrow{j}$ und $\overrightarrow{j}$ durch die Zahl der "Türen", so bleiben die so gebildeten Quotienten im Sinne eines dynamischen Gleichgewichts auch am Sättigungspunkt endlich und voneinander unabhängig, und der entsprechende Quotient aus dem Nettofluß j und der Zahl der "Türen" würde als Funktion der Konzentration am Sättigungspunkt eine endliche Tangentensteigung besitzen.

Als einziges physikalisches Modell für die besagten "Türen" bieten sich im vorliegenden Falle bisher nur die erwähnten Halbkristallagen an. Die Forderung, daß am Sättigungspunkt beide Teilstromdichten praktisch verschwinden sollen, ist nach den entwickelten Vorstellungen über Flächenkeimbildung für einen perfekten Kristall ohne weiteres erfüllt, da am Sättigungspunkt keine Halbkristallagen mehr vorhanden sind.

Allerdings wird die Gl. (1) damit noch nicht erklärt, da für perfekte Kristalle ein merkliches Wachstum erst zu erwarten ist, wenn die Konzentration über der "metastabilen Grenze der Flächenkeimbildung" liegt; darunter versteht man diejenige Übersättigung, bei deren Überschreitung die Flächenkeimbildungsgeschwindigkeit praktisch merklich wird. Da in dem betreffenden Konzentrationsbereich der Logarithmus der Keimbildungsgeschwindigkeit nach der Keimbildungstheorie eine sehr steile Funktion der Übersättigung ist, so sollte diese kritische Übersättigung ziemlich scharf definiert sein und (für mittlere Grenzflächenspannungen von etwa 30 erg/cm^2) bei etwa $(c/c_s)^z = 2$ liegen (z ist die Zahl der Dissoziationsprodukte eines Moleküls; vgl. BURTON und CABRERA[15]). Experimentell wurde dagegen auch bei Übersättigungen von nur 1 % noch eine meßbare Wachstumsgeschwindigkeit festgestellt. Bei realen Kristallen müssen demnach schon weit unterhalb der metastabilen Grenze der Flächenkeimbildung in merklicher Menge Halbkristallagen gebildet werden, und erst am Sättigungspunkt selbst sollte die Oberflächendichte an Halbkristallagen praktisch verschwinden.

Eben diese Aussage ergibt sich aber aus einer neueren, von BURTON, CABRERA und FRANK[16] entwickelten Theorie über das Wachstum realer Kristalle aus der Gasphase auf Grund von Spiralversetzungen. Die Bildung von Flächenkeimen ist danach für das Wachstum solcher Kristalle nicht erforderlich, dennoch spielt aber die Existenz einer mit der jeweiligen Übersättigung im labilen Gleichgewicht befindlichen Flächenkeim-

größe eine entscheidende Rolle.

Die Übertragung dieser Theorie auf das Wachstum aus übersättigten Lösungen ermöglicht nun auch ein Verständnis der Gl. (1), wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird. Zu Beginn sollen die Kernpunkte der Theorie für die Gasphase in gedrängter Form abgeleitet werden, soweit sie für die anschließende Übertragung auf wässerige Lösungen von Interesse sind. Danach werden dann die experimentellen Methoden beschrieben, die wir zur Prüfung der theoretischen Fragen entwickelt haben, und anschließend Ergebnisse mitgeteilt und diskutiert.

2. Theorie des Wachstums realer Kristalle

a) Wachstum unpolarer Kristalle aus der Gasphase

Gegeben sei ein mit einer Schar paralleler monomolekularer Stufen bedeckter Kristall in seinem übersättigten Dampf. Bei Abwesenheit eines Fremdgases bildet sich in der Gasphase kein Konzentrationsgradient aus. Die Zahl der pro Zeiteinheit auf die Oberflächeneinheit auftreffenden Moleküle ist dann aus der kinetischen Gastheorie berechenbar. Während sich für Flüssigkeiten so nach den Vorstellungen von HERTZ[17], KNUDSEN[18] und LANGMUIR[19] im allgemeinen unmittelbar die Kondensationsgeschwindigkeit bzw. Verdampfungsgeschwindigkeit berechnen läßt, ist für Kristalle die Abweichung von dem einfachen linearen Verlauf durch die formale Einführung eines Akkommodationskoeffizienten $\alpha \leq 1$ beschreibbar:

$$j_i = \alpha \cdot (p - p_s)/(2 \pi m k T)^{1/2} \qquad (3)$$

(Hier ist j_i der Fluß, gemessen in Zahl der Moleküle pro Flächen- und Zeiteinheit, p der Dampfdruck, p_s der Sättigungsdampfdruck, m die Molekülmasse, k die BOLTZMANNsche Konstante, T die absolute Temperatur).

Die Abweichung von α von 1 beruht im einfachsten Fall nur darauf, daß die Konzentration der auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle nicht dem Sättigungswert entspricht; in der Umgebung der Halbkristallagen und Stufen bilden sich nämlich auf der Oberfläche Diffusionszonen aus. Dann sind für die Kinetik von Wachstum und Verdampfung folgende Teilprozesse zu unter-

scheiden:

1. Austausch von Molekülen zwischen Gasphase und Adsorptionsschicht,
2. Diffusion der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche zu den Stufen und Austausch mit den an den Stufen adsorbierten Molekülen und
3. Diffusion an den Stufen entlang zu den Halbkristallagen und Einbau dort.

Wie von BURTON, CABRERA und FRANK[16] gezeigt wurde, reicht die thermische Energie (ausgenommen dicht am Schmelzpunkt) nicht aus, um in einer dicht gepackten Kristalloberfläche durch Schwankungen Kristallstufen zu bilden; wohl aber weist eine gegebene Kristallstufe auf Grund thermischer Schwankungen im Gleichgewicht eine große Zahl von Halbkristallagen auf.

Streichen wir an einer Stufe entlang, deren kristallographische Richtung einer dichten Packung entspricht, so ist die Zahl der "vorspringenden" und der "zurückspringenden" Halbkristallagen gleich groß, die Gesamtzahl der Halbkristallagen daher am kleinsten (ebenso wie die Oberflächendichte an Halbkristallagen auf dicht gepackten Netzebenen auch am kleinsten ist). Ihr mittlerer Abstand beträgt dann[16]

$$x_o = \frac{1}{2}\, a \left[\exp(E_H/kT) + 2\right] \qquad (4)$$

wobei a der Abstand nächster Nachbarn in der Kristalloberfläche und E_H die für die Bildung einer Halbkristallage notwendige Energie ist.

Falls die mittlere Verschiebung eines auf der Oberfläche

diffundierenden Moleküls (während der Dauer seiner Adsorption) wesentlich größer als x_o ist, so spielt die Diffusion an den Stufen entlang zu den Halbkristallagen für die Kinetik des Gesamtvorganges keine Rolle. Die mittlere Verschiebung x auf der Oberfläche wird durch die Gleichung

$$x^2 = 2\, D_{ad} \tau_{ad} \qquad (5)$$

definiert, wobei τ_{ad} die mittlere Lebensdauer eines adsorbierten Moleküls ist, bevor es wieder in die Gasphase desorbiert wird. Sie ist gegeben durch

$$1/\tau_{ad} = \nu \cdot \exp(-L_{des}/kT) \qquad (6)$$

L_{des} ist dabei die Desorptionsenergie pro Molekül.
Für den Diffusionskoeffizienten der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche gilt

$$D_{ad} = \tfrac{1}{2}\, a^2 \cdot \nu' \cdot \exp(-A_D/kT) \qquad (7)$$

Dabei ist A_D die Aktivierungsenergie für ein adsorbiertes Molekül zwischen zwei benachbarten Gleichgewichtslagen auf der Oberfläche im Abstande a voneinander; ν und ν' sind Frequenzfaktoren, die für einatomige Stoffe etwa gleich der Schwingungsfrequenz der Atome sind ($\sim 10^{13}\,sec^{-1}$). Nimmt man $\nu \approx \nu'$ an, so ergibt sich aus (5) für die mittlere Verschiebung

$$x = a \cdot \exp\left[(L_{des} - A_D)/2kT\right] \qquad (8)$$

Bei einer Reichweite der Wechselwirkungskräfte nur bis zu den nächsten Nachbarn und einer repräsentativen Verdampfungsener-

gie von 24 kT pro Atom errechnen BURTON und CABRERA[16] daraus für die 111-Fläche eines kubisch-flächenzentrierten Gitters einen Diffusionsweg von $x \approx 4 \cdot 10^2$ a, während sich für den mittleren Abstand zweier Halbkristallagen aus (4) $x_o \approx 4a \ll x$ ergibt. Die Diffusion an den Stufen entlang hat daher auf die Kinetik des Gesamtvorganges keinen Einfluß.

In diesem Falle kann man annehmen, daß die Oberfläche in unmittelbarer Umgebung der Stufen überall mit adsorbierten Molekülen gesättigt ist; die Konzentration pro Oberflächeneinheit beträgt dort also nach dem BOLTZMANNschen Energieverteilungsgesetz[16]

$$\Gamma_s = \Gamma_o \exp(-L'/kt) \qquad (9)$$

wobei L' die Energiedifferenz zwischen einem Molekül in der Halbkristallage und einem an der Oberfläche adsorbierten Molekül ist, während der Faktor Γ_o im einfachsten Fall gleich der Zahl der Gitterplätze pro Oberflächeneinheit ist.

Die Kinetik des Wachstums läßt sich dann als Diffusion auf der Oberfläche zu den Stufen unter dauerndem Austausch mit der Gasphase beschreiben. Dabei ist der Fluß aus dem Gasraum auf die Oberfläche eine Funktion des Ortes ξ auf der Oberfläche und ergibt sich aus der Differenz der Teilstromdichten von Adsorption und Desorption als[16]

$$j_i(\xi) = (\Gamma_s/\tau_{ad}) \cdot [(p/p_s) - (\Gamma(\xi)/\Gamma_s)]$$

$j_i(\xi)$ ist an jedem Ort gleich der Divergenz des zweidimensionalen Flusses auf der Oberfläche zu den Stufen. Die Lösung der entsprechenden Differentialgleichung ergibt die stationäre Oberflächenkonzentration Γ als Funktion des Ortes ξ.

Unter Anwendung des FICKschen Gesetzes sowie der Gln. (5), (6) und (9) erhalten BURTON, CABRERA und FRANK[16] daraus für die Geschwindigkeit, mit welcher die Stufen durch Anlagerung neuer

Bausteine über die Oberfläche wandern:

$$v_\infty = \sqrt{2}\, x\, \nu \exp(-L/kT) \tanh(\lambda/\sqrt{2}x) \cdot (p - p_s)/p_s \qquad (10)$$

Darin ist $L = L' + L_{des}$ die Verdampfungsenergie pro Molekül und λ der Abstand zweier aufeinanderfolgender Stufen. Der Faktor $\tanh(\lambda/\sqrt{2}x)$ trägt einer möglichen Überlappung der Diffusionszonen Rechnung; für $\lambda/\sqrt{2}\, x \gtrsim 3$ wird er praktisch gleich Eins.

Bei bekanntem Stufenabstand λ ergibt sich aus Gl. (10) unmittelbar der Fluß (Zahl der Moleküle pro Flächen- und Zeiteinheit) als Produkt aus der Zahl der Gitterplätze pro Flächeneinheit Γ_o und der Frequenz v_∞/λ, mit welcher ein Punkt der Oberfläche von immer neuen Stufen überstrichen wird:

$$j_i = \Gamma_o\, v_\infty/\lambda \qquad (11)$$

Die Teilstromdichte der Desorption am Sättigungspunkt ist gleich dem Produkt aus Oberflächenkonzentration Γ_s und Desorptionsfrequenz $1/\tau_{ad}$; die am Sättigungspunkt genau so große Teilstromdichte der Adsorption ist im einfachsten Fall durch die Zahl der auftreffenden Moleküle gegeben. Daher folgt durch Multiplikation von Gl. (6) und (9):

$$\Gamma_o\, \nu \exp(-L/kT) = p_s/(2\pi mkT)^{1/2} \qquad (12)$$

Einsetzen von (10) und (12) in (11) ergibt bei Vergleich mit (3) für den Akkommodationskoeffizienten den Ausdruck

$$\alpha = (\sqrt{2}x/\lambda) \cdot \tanh(\lambda/\sqrt{2}x) \qquad (13)$$

Diese Gleichung gilt nur für den einfachsten Fall, daß jedes aus der Gasphase auftreffende Molekül an der Oberfläche adsorbiert wird und daß beim Einbau in die Halbkristallagen praktisch keine weitere Hemmung auftritt.

Bei der Verdampfung eines im Anfang von dicht gepackten Netzebenen begrenzten Kristalls hat auf Grund von Gl. (10) die erste von einer Kante loswandernde Stufe zunächst eine höhere Geschwindigkeit als die zweite, da die Diffusionszone der ersten Stufe sich nicht mit einer vorhergehenden Zone überlappt. Daher sollte sich der Abstand zwischen beiden Stufen im Anfang laufend vergrößern, ebenso infolgedessen auch zwischen den folgenden Stufen, so daß die von der Kante loswandernden Stufen gemäß Gl. (10) im Anfang ihres Weges immer schneller werden, wie von HIRTH und POUND[20), 21)] ausgeführt wurde. Dabei nimmt der Abstand zwischen den Stufen so lange zu, bis der Zusatzfaktor $\tanh(\lambda/\sqrt{2}x)$ von dem Grenzwert 1 praktisch kaum noch abweicht. Es ergibt sich so als ungefähre Grenze $\lambda/\sqrt{2}x \approx 3$ ($\tanh 3 = 1-5\cdot10^{-3}$) und somit für den Verdampfungskoeffizienten nach Gl. (13) $\alpha \approx 1/3$. Im weiteren Verlauf der Verdampfung geht jedoch schließlich $\alpha \to 1$ infolge Abrundung der Kanten.

Wir führen nun anstelle des Dampfdruckes p das chemische Potential μ ein. Die chemische Potentialdifferenz zwischen einer geraden Kristallstufe und der übersättigten Umgebung des Kristalls ist gegeben durch die Gleichung

$$\mu - \mu_s = RT \ln(p/p_s) \qquad (14)$$

(bzw. im Falle von Lösungen

$$\mu - \mu_s = RT \ln(c/c_s)^z \qquad (14a)$$

z = Zahl der Dissoziationsprodukte eines Moleküls).

Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante. Dann läßt sich als Näherung für kleine Übersättigungen anstelle von Gl. (10) für die Wanderungsgeschwindigkeit einer geraden Stufe auch schreiben:

$$v_\infty = \text{const.}\ (\mu - \mu_s) \qquad (15)$$

Besitzt die wandernde Stufe eine konvexe Krümmung vom Radius ρ, so ist ihr chemisches Potential infolge der freien Randenergie größer als in einer geraden Stufe. Die Berechnung der Differenz geschieht nach dem Ansatz

$$\mu_\rho - \mu_s = dA/dn,$$

wobei dA die Arbeit ist, welche beim Abfließen der Substanzmenge dn aus der kreisförmigen Netzebeneninsel unter Kontraktion des Umfangs von der freien Randenergie γ geleistet wird. Der Umfang beträgt $u = 2\pi\rho$. Die in der Netzebeneninsel enthaltene Substanzmenge beträgt $n = \pi\ \rho^2/F$, wenn F die von einem Mol der Substanz in monomolekularer Schicht bedeckte Fläche ist. Damit wird

$$dA = \gamma du = \gamma(du/d\rho) \cdot (d\rho/dn) \cdot dn = (\gamma F/\rho)\ dn$$

Berechnet man die freie Randenergie γ[erg/cm] näherungsweise als Produkt aus der freien Grenzflächenenergie σ[erg/cm^2] und der Höhe der monomolekularen Stufe

$$\gamma = \sigma(V/N_L)^{1/3}$$

(V = Molvolumen, N_L = LOSCHMIDTsche Zahl) und die von einem Mol bedeckte Fläche näherungsweise als

$$F = V^{2/3}\ N_L^{1/3},$$

so ergibt sich für die gesuchte chemische Potentialdifferenz

analog zum dreidimensionalen Fall (GIBBS-THOMSONsche Formel)

$$\mu_\rho - \mu_s = \sigma V/\rho \qquad (16)$$

Für konkave Krümmungen der Stufe ist darin ρ negativ zu rechnen. Der "Flächenkeim" mit dem Radius ρ^* steht definitionsgemäß mit der übersättigten Umgebung des Kristalls vom Potential μ im labilen Gleichgewicht:

$$\mu - \mu_s \equiv \sigma V/\rho^* \qquad (16a)$$

Zur Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit v_ρ einer gekrümmten Stufe müssen wir in (15) anstelle von μ_s das chemische Potential μ_ρ der gekrümmten Stufe einführen:

$$v_\rho = \text{const.}\ (\mu - \mu_\rho) \qquad (15a)$$

Zusammen mit (15), (16) und (16a) ergibt sich daraus:

$$v_\rho = v_\infty \cdot (1 - \rho^*/\rho) \qquad (17)$$

Die hier gewählte Ableitung der vorstehenden Gleichung läßt erkennen, daß diese nicht auf den Fall des diffusionsbestimmten Wachstums aus der Gasphase beschränkt ist, sondern überall dort gilt, wo die Wanderungsgeschwindigkeit einer Stufe annähernd proportional der Differenz des chemischen Potentials ist. -

Unterhalb der metastabilen Grenze der Flächenkeimbildung wird die Entstehung von immer neuen Stufen auf den glatten Flächen eines Einkristalls durch sogenannte Spiralversetzungen hervorgerufen, wie 1949 von FRANK[22] gezeigt wurde.

Versetzungen können entstehen durch das Zusammenwachsen von zwei Kristallkeimen mit etwas verschiedener räumlicher Orientierung, durch den Einbau von Verunreinigungen oder auch durch mechanische Deformation eines Kristalls. Im Modell denkt man sich eine Versetzung schematisch dadurch entstanden, daß ein Teil des Kristalls um die Länge von ein oder mehreren Molekülabständen gegen den übrigen Kristall verschoben ist und dabei gleichzeitig die an einer "Versetzungslinie" liegenden Bausteine komprimiert oder verdrillt worden sind. Größe und Richtung dieser Verschiebung sind charakterisiert durch den sogenannten "BURGERS-Vektor".

Man unterscheidet nun zwei reine Grenztypen von Versetzungen: Bei der "Stufenversetzung" ("TAYLOR-OROWAN-Versetzung") steht der BURGERS-Vektor senkrecht auf der Versetzungslinie und spannt mit dieser zusammen die Gleitebene der Versetzung auf. Eine solche Versetzung kann bei der Auflösung zur Bildung von Ätzgrübchen und damit zu einer Beschleunigung des Kristallabbaus führen (vgl. GILMAN und JOHNSTON[23]). Beim Wachstum jedoch kann eine solche Versetzung keine Kristallstufen erzeugen.

Bei der "Schraubenversetzung" dagegen verläuft die Versetzungslinie parallel zum BURGERS-Vektor. Trifft eine solche Versetzungslinie senkrecht auf die Oberfläche, so geht von diesem Punkt immer eine Kristallstufe von der Höhe des BURGERS-Vektors aus, welche bis an den Rand der Kristallfläche reicht.

Es ist zur Erzeugung von Stufen jedoch nicht nötig, daß Versetzungslinie und BURGERS-Vektor genau parallel laufen; es genügt, wenn endliche Komponenten des BURGERS-Vektors parallel zur Versetzungslinie und senkrecht zur Kristallfläche stehen, um dort wachstumsfähige Stufen zu erzeugen. Ein solcher Versetzungs-Mischtyp, der die Schraubenversetzung einschließt aber die reine Stufenversetzung ausschließt, heißt "Spiralversetzung".

Wir betrachten nun eine von einer Spiralversetzung aus-

gehende geradlinige Stufe. Wenn wir die Verformungsenergie in unmittelbarer Umgebung der Versetzung zunächst einmal außer acht lassen, so sollte in einer übersättigten Umgebung im ersten Moment jedes Linienelement der Stufe mit der gleichen Geschwindigkeit über die Fläche wandern. Bezogen auf die Spiralversetzung als Mittelpunkt bedeutet das jedoch eine viel höhere Winkelgeschwindigkeit im Zentrum als in einigem Abstand von der Versetzung. Das Zentrum wird daher der Peripherie vorauseilen, so daß die zunächst geradlinige Stufe sich jetzt zu einer Spirale aufwickelt. Die Winkelgeschwindigkeit wird zur Mitte hin jedoch keineswegs beliebig groß, sondern ist dadurch begrenzt, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Stufe in Richtung ihrer Normalen nach Gl. (17) mit zunehmender Krümmung abnimmt; die Krümmung im Zentrum kann nicht größer werden als $1/\rho^*$. An der Peripherie wird der Winkel zwischen Stufennormale und Radiusvektor durch das Aufwickeln der Spirale immer kleiner, und dadurch wächst bei konstanter Frontgeschwindigkeit die Winkelgeschwindigkeit, bis sie den durch das Zentrum vorgegebenen Wert erreicht und somit die Spirale eine stationäre Form gewonnen hat, die als Ganzes rotiert*).

*) Bei dieser Betrachtungsweise ist vorausgesetzt, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Stufen unabhängig von ihrer Richtung auf der Oberfläche ist. Falls der Abstand zweier Halbkristallagen in einer Stufe überall klein gegen die mittlere Verschiebung x ist, so ist diese Voraussetzung ohne weiteres erfüllt. Anderenfalls nähert sich der Habitus der Spirale mehr oder weniger stark dem der betr. Kristallfläche an; die folgenden Betrachtungen sind dann als Näherung aufzufassen.

Der Funktionsverlauf dieser als starres Gebilde betrachteten stationären Form der Spirale sei durch die (rotierenden) Polarkoordinaten r und Θ gegeben. Zur Berechnung der Winkelgeschwindigkeit ω müssen wir nun noch eine Beziehung zu der bekannten Frontgeschwindigkeit v der Stufen herstellen:

Ein beliebiger Punkt P der Spirale beschreibt bei der Rotation einen Kreis vom Radius r mit der Bahngeschwindigkeit ωr (Abb. 2).

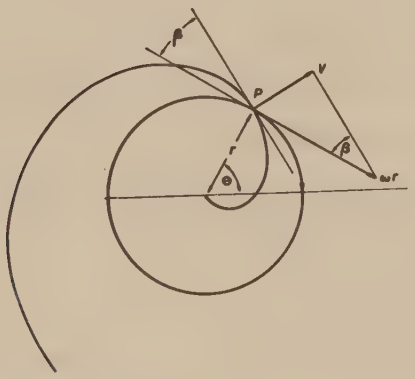


Abb. 2. Zusammenhang zwischen der Winkelgeschwindigkeit ω und der Frontgeschwindigkeit v

Dann ist die Frontgeschwindigkeit der Stufe gleich der Komponente von ωr in Richtung der Normalen der Spirale im Punkte P. Diese Komponente ist

$$v = \omega r \cdot \sin \beta \qquad (18)$$

wenn ß der Winkel ist, unter dem sich Kreis und Spirale im Punkte P schneiden. Er ist gegeben durch

$$tg\beta = dr/r\,d\Theta = 1/r\Theta' \qquad (19)$$

mit $\Theta' \equiv d\Theta/dr$. Nun ist aber allgemein

$$\sin \beta = 1/(1 + tg^2\beta)^{1/2} \qquad (20)$$

und damit ergibt sich aus Gl. (18) und (19)

$$\omega = v \cdot (1 + r^2\Theta'^2)^{1/2}/r \qquad (21)$$

Dabei ist die Frontgeschwindigkeit v bereits durch Gl. (17) als Funktion des Krümmungsradius ρ gegeben, welcher sich nach der allgemeinen Gleichung

$$\rho = (1 + r^2\Theta'^2)^{3/2}/(2\Theta' + r^2\Theta'^3 + r\Theta'') \qquad (22)$$

durch die Polarkoordinaten r und Θ ausdrücken läßt. ($\Theta'' \equiv d^2\Theta/dr^2$).

Im Prinzip ist durch die Gln. (17), (21) und (22) sowohl der Verlauf der Funktion Θ(r) als auch die Winkelgeschwindigkeit ω festgelegt, sofern man noch die Bedingung hinzunimmt, daß ω über alle r konstant sein soll. Praktisch ist Θ(r) allerdings nur mühsam näherungsweise bestimmbar. BURTON, CABRERA und FRANK[16] gelangen so zu der Gleichung

$$\Theta = \frac{3^{1/2}}{2(1 + 3^{1/2})}\left[r/\rho^* + \ln(1 + r/3^{1/2}\rho^*)\right] \qquad (23)$$

woraus sich tatsächlich nach Gl. (21) für beliebige Werte von r immer annähernd der gleiche Wert

$$\omega = 0{,}33\ v_\infty / |\sigma^*| \qquad (24)$$

ergibt. Damit läßt sich nun auch der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Spiralästen weit entfernt vom Mittelpunkt berechnen; er ist gleich dem Produkt aus der Wanderungsgeschwindigkeit v_∞ der Stufen und der Umlaufsdauer $2\pi/\omega$ der Spirale:

$$\lambda = 2\pi v_\infty / \omega \qquad (25)$$

oder zusammen mit Gl. (24)

$$\lambda = 19\,|\sigma^*| \qquad (26)$$

Einsetzen der Gln. (10), (26), (16a) und (14) in Gl. (11) liefert für den Fluß die Gleichung

$$j_i = \frac{\sqrt{2}\Gamma_0 \nu x RT}{19\sigma V} \exp\left(\frac{-L}{kT}\right) \tanh\left[\frac{19\,\sigma\,V}{\sqrt{2}xRT\left|\ln\frac{p}{p_s}\right|}\right] \left|\ln\frac{p}{p_s}\right| \frac{p-p_s}{p_s} \qquad (27)$$

Für kleine Übersättigungen wird der hyperbolische Tangens in Gl. (27) praktisch gleich Eins. (Für $\ln(p/p_s) = 4{,}5\ \sigma V/xRT$ entsprechend $p/p_s \approx 1{,}04$ beträgt die Abweichung von Eins nur noch $5 \cdot 10^{-3}$.) Setzt man ferner $\ln(p/p_s) \approx (p-p_s)/p_s$, so ergibt sich aus (27) als Näherung für kleine Übersättigungen:

$$j = \pm\ \text{const.}\ (p - p_s)^2 \qquad (28)$$

Auf den ersten Blick erscheint es erstaunlich, daß der Fluß quadratisch von $p-p_s$ abhängt, obgleich doch die Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Stufe nur linear mit $p-p_s$ wächst. Die quadratische Abhängigkeit erklärt sich daraus, daß die Zahl

der Stufen ebenfalls proportional $p-p_s$ ist. Bei Annäherung an den Sättigungspunkt wächst nach Gl. (16a) der Flächenkeimradius ρ^* und damit nach Gl. (26) auch der Stufenabstand λ unbegrenzt, d.h. die Zahl der Spiraläste nimmt immer mehr ab. Im Grenzfall würde die Spirale theoretisch in einen geraden Strahl ausarten, dessen Länge vernachlässigbar klein ist gegenüber der Spirallänge bei etwas größeren Übersättigungen. Die Oberflächendichte an Halbkristallagen ist aber der Spirallänge proportional und wird daher am Sättigungspunkt ebenfalls verschwindend klein.

Mit zunehmender Übersättigung nimmt der Stufenabstand nach Gl. (26) und Gl. (16a) ab. Für große Abweichungen vom Sättigungspunkt kann man die Exponentialfunktionen in dem hyperbolischen Tangens entwickeln. Anstelle von Gl. (27) geht man dabei am einfachsten direkt von den Gln. (3) und (13) aus und erhält als Näherung für $\lambda/\sqrt{2}x \lesssim 0{,}1$ entsprechend $\left|\ln\frac{p}{p_s}\right| \gtrsim \frac{135\,\sigma\,V}{R\,T\,x}$:

$$\tanh(\lambda/\sqrt{2}\,x) \approx \lambda/\sqrt{2}\,x \quad \text{oder} \quad \alpha \approx 1 \qquad (29)$$

Das Wachstum würde dann im Idealfall durch das lineare Gesetz Gl. (3) mit $\alpha = 1$ beschrieben. Der Fluß als Funktion des Drukkes würde durch eine Gerade dargestellt, deren Extrapolation durch den Sättigungspunkt verlaufen würde.

Dieser Idealfall kann allerdings auch unter den günstigsten Voraussetzungen theoretisch nicht ganz erreicht werden. Genau genommen ist nämlich für $\lambda/\sqrt{2}x \lesssim 0{,}1$ der Übergang von Gl. (25) auf Gl. (26) nicht mehr ganz korrekt, weil dann die beiden v_∞ in (24) und (25) nicht identisch sind, was von BURTON, CABRERA und FRANK[16] übersehen worden ist. Wenn sich die Diffusionszonen stark überlappen, so muß nämlich in (24) für die Berechnung von v_∞ mittels Gl. (10) nicht der Stufen-

abstand λ weit entfernt vom Mittelpunkt zugrunde gelegt werden, sondern ein etwas kleinerer Wert, der den Diffusionsverhältnissen im Zentrum der Spirale gerecht wird. Dieses hat schließlich zur Folge, daß für die stationäre Spiralform im Gegensatz zu Gl. (26) immer $\lambda/\sqrt{2}\, x > 0{,}1$ bleiben muß, wie sich auf Grund der Gln. (10) und (17) zeigen läßt. HIRTH und POUND[21) 24)] behaupten sogar, daß (ebenso wie bei dem Kristallabbau von den Kanten her) $\lambda/\sqrt{2}\, x > 3$ bleiben muß; ihre Argumentation ist allerdings nicht stichhaltig, da im Gegensatz zum Abbau von den Kanten her die Stufen von der Spiralversetzung mit einer durch Gl. (24) definierten Frequenz ausgesendet werden, welche bei genügend hoher Übersättigung auch einen kleineren Stufenabstand als $\lambda = 3 \cdot \sqrt{2}\, x$ ergeben kann.

Eine weitere idealisierte Voraussetzung für die Gln. (27) und (29) ist die Annahme, daß der Einbau in die Halbkristalllagen schnell verläuft im Vergleich zur Oberflächendiffusion. Im umgekehrten Falle tritt in (27) anstelle des hyperbolischen Tangens ein anderer Faktor auf. Auch dann kann die Funktion $j(c)$ bei hohen Übersättigungen linear werden, wenn die Oberflächendichte an Halbkristallagen praktisch konstant wird. Jedoch ist die Steigung dieser Geraden geringer, und ihre Extrapolation braucht auch nicht durch den Sättigungspunkt zu verlaufen. Als Beispiel dazu seien die Messungen von KITCHENER und STRICKLAND-CONSTABLE[25)] an Benzophenonkristallen angeführt.

Die Gln. (17) bis (29) sind auch auf den Vorgang des Kristallabbaus anwendbar, falls die Kanten des Kristalls gegen den Abbau geschützt sind. In diesem Falle ist die Spitze des Spiralkegels ins Kristallinnere gerichtet, und die Stufen sind konkav gekrümmt. Die Größen $p-p_s$, v_∞, v_0, ω, ρ, ρ^* und j bzw. j_i werden dann alle negativ.

Es ist bemerkenswert, daß bereits eine einzige Spirale sich

mit ihren Ästen über eine beliebig große Kristallfläche ausbreiten und den durch die Formeln gegebenen Fluß hervorrufen kann. Sind auf der Fläche mehrere Spiralversetzungen vorhanden, so löschen sich die von verschiedenen Zentren ausgehenden Stufen bei ihrer Begegnung gegenseitig aus, und die Dichte an Stufen wird daher nicht vergrößert (es sei denn, daß der Abstand zwischen zwei im gleichen Sinne drehenden Spiralversetzungen kleiner ist als $\lambda/2$). Daher ist der Fluß weitgehend unabhängig von der Oberflächendichte an Spiralversetzungen.

In unmittelbarer Umgebung einer Versetzungslinie stehen die Moleküle unter starker mechanischer Spannung, was eine Erhöhung ihres chemischen Potentials zur Folge hat. Wir betrachten einen zu einer Schraubenversetzungslinie koachsialen, parallel zu der Achse aufgeschlitzten Zylindermantel von der Höhe h, dem Radius r und der Dicke dr. Wenn wir den Schubmodul G als richtungsunabhängig annehmen, so beträgt die im Zylindermantel wirksame Scherkraft

$$K = h\, dr\, G\, s/2\pi r,$$

wenn s die Länge des (parallel zur Zylinderachse stehenden) Scherungsvektors und $s/2\pi r$ daher der Winkel der Scherung ist. Ist insgesamt um die Länge b des BURGERS-Vektors abgeschert worden, so ist die dabei entstandene Verzerrungsenergie

$$E_z = \int_0^b K\, ds = \frac{G\, b^2\, h\, dr}{4\pi r}$$

Dividieren wir E_z durch das Volumen $2\pi r\, dr\, h$ des Zylindermantels, so erhalten wir die Energiedichte der Verzerrung. Mul-

tiplikation mit dem Molvolumen V ergibt daraus die Verzerrungsenergie pro Mol, d.h. die durch die Verzerrung bedingte Erhöhung des chemischen Potentials im Abstande r von der Versetzungslinie:

$$\Delta\mu_z = V\ G\ b^2/8\ \pi^2\ r^2 \qquad (30)$$

Da für $r \longrightarrow 0$ nach Gl. (30) theoretisch $\mu \longrightarrow \infty$ gehen würde, so ist - namentlich für große BURGERS-Vektoren - das Kristallgefüge in der Achse einer Schraubenversetzung nicht stabil. Diese sollte daher hohl sein, wie von FRANK[26] gezeigt wurde; und zwar liegt das Minimum der freien Enthalpie bei einem Radius der Röhre von

$$r_o = G\ b^2/8\ \pi^2\ \sigma \qquad (31)$$

wobei σ die spezifische freie Grenzflächenenergie für die Grenzfläche in der Röhre ist. Gleichung (31) setzt voraus, daß die den Kristall umgebende Phase gesättigt ist. Im Gleichgewicht mit einer übersättigten Umgebung wird der Radius der Röhre kleiner, im Gleichgewicht mit einer untersättigten Umgebung größer, und unterhalb einer bestimmten Untersättigung gibt es überhaupt keine reelle Lösung mehr für den Gleichgewichtsradius. In diesem Falle muß sich ein makroskopisches Ätzgrübchen bilden, wie von CABRERA, LEVINE und PLASKETT[27] gezeigt wurde.

Will man die Verzerrungsenergie bei der Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit einer Kristallstufe berücksichtigen, so muß man zu dem chemischen Potential μ_s der geraden Stufe in Gl. (15) außer der Differenz $(\mu_o - \mu_s)$ nach (16) noch $\Delta\mu_z$ nach

(30) addieren. Zusammen mit (16a) und (31) ergibt sich dann für die Geschwindigkeit der Stufe vom Krümmungsradius ρ im Abstande r von der Schraubenversetzung:

$$v_{\rho,r} = v_\infty [1 - (\rho^*/\rho) - (r_o \rho^*/r^2)] \qquad (32)$$

Bei der Verdampfung hat darin das Zusatzglied $-r_o\rho^*/r^2$ eine Erhöhung der Wanderungsgeschwindigkeit zur Folge, da dann $\rho^* < 0$ ist. Wachstum und Verdampfung verlaufen daher auch an einer Schraubenversetzung nicht völlig symmetrisch.

Für größere Werte des BURGERS-Vektors b muß die Gl. (32) anstelle der Gl. (17) für die Beschreibung der Kinetik von Wachstum und Verdampfung verwendet werden. Der aus (32) resultierende Funktionsverlauf der stationären Spirale und die zugehörige Winkelgeschwindigkeit sind von CABRERA und LEVINE[28] durch numerische Integration für verschiedene Werte von r_o/ρ^* berechnet und graphisch dargestellt worden.

Wenn jedoch der BURGERS-Vektor nicht größer als ein Atomabstand ist, so ist r_o bei nicht zu kleinen Werten von σ auch von atomarer Größenordnung, und die Gln. (17) und (24) stellen dann insbesondere für den Wachstumsvorgang eine recht gute Näherung dar.

Als experimentelle Bestätigung der Theorie werden Versuche von VOLMER und SCHULTZE[29] über das Wachstum von Jodkristallen aus der Gasphase angeführt, welche mit Gl. (27) befriedigend übereinstimmen.

b) Wachstum und Auflösung in wässerigen Lösungen

In Lösungen sind zusätzlich zu den für die Gasphase be-

trachteten Vorgängen noch eine Reihe anderer Teilprozesse in Betracht zu ziehen, die für die Geschwindigkeit von Wachstum und Auflösung bestimmend sein können:

Im Gegensatz zur Gasphase kann sich in der Lösung in der Umgebung des Kristalls ein Konzentrationsgradient des gelösten Stoffes ausbilden. Die Kinetik wird dann von der räumlichen Diffusion zum Kristall beeinflußt.

Andererseits können auch Komplexbildungs- und -zerfallsreaktionen in der nahen Umgebung des Kristalls von Bedeutung sein.

Ferner ist beim Wachstum in Lösungen der Abbau der Solvathülle zu berücksichtigen, welcher sich seinerseits in mehreren Teilschritten vollziehen kann, entsprechend dem schrittweisen Übergang in die Adsorptionslage, an die Stufe und in die Halbkristallage.

Falls der einzelne Baustein aus mehreren Atomen besteht, so kann außerdem die für den Einbau erforderliche richtige räumliche Orientierung eine gewisse Hemmung darstellen, was übrigens auch in der Gasphase schon eine Rolle spielen kann.

Von ganz besonderer Bedeutung für das Wachstum aus Lösungen ist auch eine mögliche Hemmung der Stufenwanderung durch adsorbierte Fremdstoffe, von denen sich eine Lösung viel schwieriger freihalten läßt als die Gasphase.

Im Falle von Ionenkristallen muß schließlich noch der Einfluß der elektrischen Doppelschicht, der besondere Charakter der polaren Bindungskräfte im Kristallgitter, sowie die Tatsache berücksichtigt werden, daß es verschiedene Arten von Bau-

steinen gibt (positive und negative Ionen), welche alternierend eingebaut werden müssen (sofern sie nicht vorher zu neutralen Molekülen zusammentreten).

Angesichts all dieser Komplikationen erscheint eine vollständige theoretische Behandlung des Kristallwachstums aus wässerigen Lösungen äußerst schwierig. Glücklicherweise wird jedoch die Kinetik in den verschiedenen Konzentrationsbereichen immer nur durch den jeweils langsamsten Teilschritt bestimmt, und die genaue Kenntnis der übrigen Teilprozesse ist dann für die kinetische Beschreibung des Gesamtvorganges gar nicht erforderlich. (Es genügt, wenn man noch die Gleichgewichtskonzentration des vor dem langsamsten Teilschritt liegenden Zwischenzustandes kennt.)

Wir stehen nun vor der Aufgabe, den langsamsten Teilprozeß in einem Experiment zu identifizieren. Wir haben den Verlauf des Flusses j als Funktion der Konzentration c in der Lösung für 16 verschiedene schwer lösliche Salze untersucht und fanden bei Annäherung an die Sättigungskonzentration in allen Fällen ein Flacherwerden der Kurven und im Sättigungspunkt innerhalb der Fehlergrenze praktisch meist eine horizontale Wendetangente. Wie in der Einleitung gezeigt wurde, ist ein solcher Funktionsverlauf aber theoretisch nur dann zu erwarten, wenn die Geschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion für den geschwindigkeitsbestimmenden Teilprozeß am Sättigungspunkt einzeln verschwinden. Damit können in der Umgebung der Sättigungskonzentration also alle vorgelagerten Teilprozesse wie Komplexbildungsreaktionen, Durchtritt durch die elektrische Doppel-

schicht, Übergang in die Adsorptionslage usw. von der Betrachtung ausgeschlossen werden, da für solche vorgelagerten Teilprozesse - ebenso wie in homogenen Lösungen - Hin- und Rückreaktion kausal voneinander unabhängig sind und die entsprechenden Teilstromdichten am Sättigungspunkt keineswegs verschwinden würden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt kann nach den bisherigen Modellvorstellungen nur in einem Teilprozeß bestehen, welcher von der Oberflächendichte an Halbkristalllagen entscheidend abhängt.

Ebenso wie in der Gasphase kommt nun theoretisch als geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt wieder die Oberflächendiffusion in Frage. Um deren Bedeutung für das Wachstum eines Ionenkristalls aus wässeriger Lösung zu prüfen, soll zunächst die mittlere Verschiebung x eines auf der Oberfläche diffundierenden Ions abgeschätzt werden:

Wir verwenden dafür wieder die Gl. (8), wobei wir bei Fortlassen von A_D anstelle des Gleichheitszeichens ein "<"-Zeichen setzen können. - Die Verdampfungsenergie eines Ions aus der Halbkristallage eines kubisch-raumzentrierten Ionenkristalls (CsCl-Struktur) in die Gasphase beträgt nach KLEBER[12] $L = 0{,}8827\ e_o^2/d$, die Desorptionsenergie von einer 011-Gleichgewichtsfläche dagegen $L_{des} = 0{,}1144\ e_o^2/d = 0{,}13\ L$.

Als Näherung sei zunächst einmal vorausgesetzt, daß bei der Auflösung des Kristalls die Hydratbindungen in gleicher Weise anteilmäßig aufgebaut werden, wie die Bindungen zu den Nachbarionen im Gitter schrittweise gelöst werden. Das bedeutet, daß z.B. ein in einer Halbkristallage befindliches Ion (auch in der Energiebilanz) genau die Hälfte seiner Hydrathülle im gelösten Zustand besitzen soll. Dann läßt sich die Gleichung $L_{des} = 0{,}13\ L$ auch auf die wässerige Lösung anwenden, indem man jetzt unter

$$L = H_l/z\, N_L$$

die letzte Lösungswärme pro Ion versteht. Dabei läßt sich die molare letzte Lösungswärme H_l nach der bekannten Gleichung

$$z\, d\ln c_s/dT = H_l/R\, T^2 \qquad (33)$$

aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit berechnen. Speziell für TlBr errechnen wir danach aus Literaturangaben über die Löslichkeit (SEIDELL[30]) $H_l = 5{,}3 \cdot 10^{11}$ erg/mol und damit in Lösungen $L_{des} \approx 1{,}4\ k\ T$ pro Ion, woraus sich nach Gl. (8) $x < 2\ a$ ergibt. (Unter a ist hier sinngemäß der nächste Abstand zweier gleichgeladener Ionen zu verstehen.) - Für einfache kubische Ionengitter (NaCl-Struktur) ist nach KOSSEL[3] und STRANSKI[4] in der Gasphase $L = 0{,}8738\ e_o^2/d$ und $L_{des} = 0{,}0662\ e_o^2/d = 0{,}076\ L$, woraus sich ein noch kleinerer Wert für x ergeben würde.

Falls man anstelle der obigen Näherung annimmt, daß ein Ion beim Übergang aus der Lösung in die Adsorptionslage nicht nur den Bruchteil 0,13 (bzw. 0,076), sondern ein Viertel oder gar die Hälfte seiner Hydrathülle verliert, so wird für die Lösung die Desorptionsenergie L_{des} noch kleiner (unter Umständen sogar negativ), und damit wird nach Gl. (8) auch die mittlere Verschiebung x noch kleiner.

Da demnach der mittlere Diffusionsweg eines adsorbierten Ions praktisch nicht weiter reicht als von einem Gitterplatz bis zum nächsten, so kann sich auf der Oberfläche kein Konzentrationsgradient ausbilden. Die Oberflächendiffusion spielt daher hier für die Kinetik des Wachstums keine Rolle.

Dagegen wäre es möglich, daß sich bei kleinen Übersättigungen halbkugelförmige Diffusionszonen um die einzelnen Halb-

kristallagen und halbzylinderförmige Diffusionszonen um die einzelnen Stufen herum ausbilden. Dieser komplexe Diffusionsvorgang ist auch von BURTON, CABRERA und FRANK[16] behandelt worden. Ein solches Modell würde für die Funktion j(c) ebenfalls zu einer horizontalen Tangente im Sättigungspunkt führen. Bei etwas größeren Übersättigungen nimmt dann - ebenso wie in der Gasphase - der Abstand zwischen den Stufen ab, so daß sich die Diffusionszonen stark überlappen. Dann bleibt praktisch nur noch das gleichmäßige Konzentrationsprofil rund um den ganzen Kristall übrig. Wird die Lösung gerührt, so befindet sich nach NERNST[31] an der Oberfläche der Kristalle doch immer noch eine unbewegte Flüssigkeitsschicht, und der Fluß ist dann durch das 1. FICKsche Gesetz beschreibbar:

$$j = (D/\delta) \cdot (c - c_r) \qquad (34)$$

c_r ist dabei die Konzentration auf der dem Kristall zugewandten Seite der Diffusionsschicht. Die Diffusionsschichtdicke δ hängt von der Stärke der Rührung ab, liegt aber auch bei intensivster Rührung praktisch nie unter 10^{-4} cm. Ist der Radius r des (als kugelförmig betrachteten) Kristalls kleiner als δ, so ergibt die Lösung des kugelsymmetrischen Diffusionsproblems nach SMOLUCHOWSKI[32) 33)], daß in Gl. (34) δ durch r zu ersetzen ist. - Bei höheren Übersättigungen ändert sich c_r nur noch wenig, so daß die Funktion j(c) nach (34) praktisch linear wird. Bei sehr kleinen Übersättigungen würden dagegen die besagten Diffusionszonen um die einzelnen Stufen und Halbkristallagen in Erscheinung treten, so daß die Funktion dann ei-

nen parabolischen Verlauf annähme. Die Übergangskonzentration $c_{ü}$ zwischen linearem und parabolischem Bereich ergibt sich nach einer Abschätzung von BURTON, CABRERA und FRANK[16] als

$$(c_{ü} - c_s)/c_s \approx \sigma_M \, x_o/z \, R \, T \, \delta \qquad (35)$$

wobei $\sigma_M = \sigma \, V^{2/3} \, N_L^{1/3}$ die molare freie Grenzflächenenergie ist. Für Überschlagungsrechnungen kann man σ_M nach KAHLWEIT[34] aus der letzten Lösungswärme abschätzen:

$$\sigma_M \approx 0{,}18 \, H_1 \qquad (36)$$

welche sich nach Gl. (33) aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit berechnen läßt.

Zur Auswertung der Gl. (35) benötigen wir noch den Abstand x_o zwischen zwei Halbkristallagen, welcher auch für Ionenkristalle nach Gl. (4) berechnet werden kann. (Anstelle von a ist darin jetzt sinngemäß der Abstand d zwischen zwei entgegengesetzt geladenen benachbarten Ionen zu setzen.)

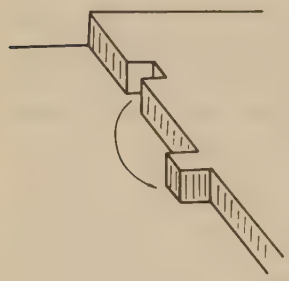


Abb. 3. Zur Berechnung der Bildungsenergie einer Halbkristallage

Die in Gl. (4) auftretende Energie E_H zur Bildung einer Halbkristallage berechnen wir wie folgt: Aus einer geraden Stufe wird ein Baustein herausgehoben und außen an die Stufe wieder angelagert (Abb. 3). Falls die Wechselwirkungskräfte nur bis zu den nächsten Nachbarn reichen, so entspricht dieser

Vorgang energetisch bereits der Bildung von vier Halbkristalllagen, da dann der Transport eines zweiten Bausteins aus der Lücke neben den ersten außen angelagerten Baustein insgesamt keine weitere Energie mehr erfordert. Im Falle eines Ionenkristalls mit weitreichenden COULOMBschen Kräften muß man jedoch noch eine ganze Reihe weiterer Bausteine aus der Lücke herausnehmen und neben die vorhergehenden Bausteine wieder anlagern, ehe die dabei aufzuwendenden Energien vernachlässigbar werden. Die Bildungsenergie für eine Halbkristallage beträgt dann 1/4 der für diesen gesamten Vorgang verbrauchten Energie. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Ionen im Abstand d beträgt $\pm e_o^2/d$, die Anlagerungsenergie eines Ions an das Ende einer unendlichen alternierenden Ionenkette beträgt $0{,}6932\ e_o^2/d$ (KOSSEL[3]). Unter Verwendung dieser Werte gelangen wir auf die beschriebene Weise durch numerische Rechnung für einen Kristall im Vakuum zu der Abschätzung $E_H \approx 0{,}24\ e_o^2/d$. Durch Vergleich mit der Verdampfungsenergie pro Ion ($0{,}8738\ e_o^2/d$ im NaCl-Gitter bzw. $0{,}8827\ e_o^2/d$ im CsCl-Gitter) ergibt sich

$$E_H \approx 0{,}27\ L.$$

Falls wir jetzt wieder (wie bei der Berechnung von L_{des}) als Näherung annehmen, daß die vom Kristall und die vom Hydratwasser herrührenden Energieanteile eines Ions sich beim schrittweisen Einbau in die Adsorptionslage und in die Halbkristallage einander proportional verändern, so können wir die vorstehende Abschätzung auch auf Lösungen anwenden.

Speziell für TlBr erhalten wir so (mit dem auf Seite 38 genannten Wert für die letzte Lösungswärme) $E_H \approx 2{,}9$ kT und damit aus Gl. (4)

$$x_o \approx 10\ d,$$

was wir auch für andere Salze als repräsentativ betrachten wollen. Dabei ist der Ionenabstand d im CsCl-Gitter gleich der halben Raumdiagonale der Elementarzelle:

$$d = (\sqrt{3}/2)\ (V/N_L)^{1/3}.$$

Für TlBr ergibt sich so (mit V = 37,6 cm^3/mol): $d = 3{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm, und aus Gl. (36) $\sigma_M = 9{,}5 \cdot 10^{10}$ erg. Die Diffusionsschichtdicke δ berechnen wir aus dem experimentell bestimmten Wert $D/\delta = 3 \cdot 10^{-2}$ cm/sec (siehe Abschnitt 4a), wobei wir für den Diffusionskoeffizienten den nach der NERNST-EINSTEIN-schen Beziehung aus den Ionenbeweglichkeiten von Tl^+ und Br^- berechneten Wert $D = 2{,}03 \cdot 10^{-5}$ cm^2/sec einsetzen. Es ergibt sich $\delta = 7 \cdot 10^{-4}$ cm. Ferner setzen wir z = 2.

Damit sind alle zur Auswertung von Gl. (35) nötigen Daten gegeben. Wir erhalten:

$$(c_ü - c_s)/c_s = 9 \cdot 10^{-4}$$

Der Übergang vom linearen zum parabolischen Kurvenbereich sollte also bei einer Übersättigung von weniger als 0,1 % liegen. Im Gegensatz dazu fanden wir bei allen 16 von uns untersuchten Salzen ein Abbiegen von der bei hohen Konzentrationen gültigen Geraden bei Übersättigungen, die weit über 1 % lagen. Daraus folgt, daß die Diffusion hier bei kleinen Übersättigungen wohl kaum der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein kann*).

Es bleibt hiernach nur der Schluß übrig, daß die Wachstumsgeschwindigkeit eines Ionenkristalls in wässeriger Lösung bei kleinen Übersättigungen im allgemeinen durch eine Reaktion an den einzelnen Halbkristallagen bestimmt wird. Oft mag es sich bei dieser "Einbaureaktion" um die Verdrängung des in der Halbkristallage adsorbierten Wassermoleküls durch ein benachbartes Ion handeln (wobei dieses Wassermolekül gleichzeitig als Hydratwasser des Ions aufgefaßt werden kann). Bei mehratomigen Ionen wie $C_2O_4^{2-}$ wird der Einbau noch zusätzlich dadurch er-

*) Bei hohen Übersättigungen kann die Diffusion nach Gl.(34) dennoch geschwindigkeitsbestimmend werden, vgl. Seite 46 f.

schwert, daß jeweils nur ein gewisser Bruchteil der in der Umgebung der Halbkristallage befindlichen Ionen die passende räumliche Orientierung besitzt.

Sieht man die Relaxationszeit τ_H für die Austauschreaktion zwischen den Halbkristallagen und den unmittelbar benachbarten "wartenden" Ionen in der Lösung als bekannt an, so läßt sich daraus die Wanderungsgeschwindigkeit der Stufen berechnen. Unterbindet man (im Gedankenexperiment) die Nachlieferung von Ionen aus der Lösung in die unmittelbare Nachbarschaft der Halbkristallage, so gilt für τ_H die Definitionsgleichung

$$\Delta = \Delta_o \exp(-t/\tau_H) \quad \text{oder} \quad \dot{\Delta} = -\Delta/\tau_H \qquad (37)$$

Dabei ist $\Delta = c_i - c_{is}$ die Abweichung der Konzentration c_i einer Ionenart in unmittelbarer Nachbarschaft der Halbkristallage von ihrem Sättigungswert c_{is}. (Da es sich bei der "unmittelbaren Nachbarschaft der Halbkristallage" um ein extrem kleines Volumen handelt, so ist die Konzentration c_i hier nicht als "Zahl der Ionen pro Volumen", sondern als "Besetzungswahrscheinlichkeit pro Volumen" aufzufassen.)

Die Relaxationszeit τ_H läßt sich für einatomige Ionen nach einem Ansatz analog zu Gl. (6) abschätzen, sofern man Aussagen über die mit diesem Platzwechselvorgang verbundene Aktivierungsenergie machen kann. Gelten für die beiden Ionenarten zwei verschiedene Werte von τ_H, so kann man ohne weiteres mit dem arithmetischen Mittel rechnen, sofern die Abweichung Δ für beide Ionenarten gleich groß ist. Andernfalls überlegt man sich leicht, daß bei der nachfolgenden Berechnung der Geschwindigkeit sinngemäß das Mittel aus den beiden Quotienten τ_H/Δ einzusetzen ist.

Falls der Einbau eines Ions in die Halbkristallage vorwiegend aus einer adsorbierten Lage heraus geschieht, so ist anstelle von c_i mit der Oberflächenkonzentration zu rechnen, die sich etwa mit Hilfe von Gl. (9) abschätzen läßt. Der weiter oben berechnete, ziemlich kleine Wert der Desorptionsenergie L_{des} rechtfertigt indessen die Annahme, daß der Einbau in eine Halbkristallage weitgehend direkt aus der Richtung der Lösung erfolgt.

Bei der Berechnung der Ionenkonzentration c_i in der Nachbarschaft der Halbkristallage muß berücksichtigt werden, daß diese ein elektrisches Feld besitzt, wodurch dort die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die als nächstes einzubauende Ionenart erhöht wird. Daher entspricht c_i nicht genau der Konzentration c_r auf der dem Kristall zugewandten Seite der Diffusionsschicht, sondern ist um einen Faktor $\exp(E_\varphi/kT)$ erhöht; der gleiche Proportionalitätsfaktor besteht zwischen den Sättigungskonzentrationen c_{is} und c_s und gilt daher auch für die Konzentrationsdifferenzen:

$$\Delta = N_L (c_r - c_s) \exp(E_\varphi/kT) \qquad (38)$$

Dabei ist E_φ die Energie, welche frei wird, wenn ein Ion aus der Lösung in die unmittelbare Nachbarschaft einer entgegengesetzt geladenen Halbkristallage kommt.

Um die Größenordnung der Exponentialfunktion in Gl. (38) abzuschätzen, ersetzen wir die Halbkristallage in der Rechnung näherungsweise durch das Ende einer unendlichen alternierenden Ionenkette vom Ionenabstand d, dem sich ein neues Ion bis auf den Abstand $2\,d$ nähern soll. Die dabei frei werdende Energie beträgt

$$E_\varphi = -(E_1 - e_o^2/d)/\varepsilon,$$

wobei $E_1 = 0{,}6932\ e_o^2/d$ die Anlagerungsenergie eines Ions an das Ende einer unendlichen alternierenden Ionenkette im Gasraum ist (KOSSEL[3]). Bei dieser Berechnung ist näherungsweise angenommen, daß die Dielektrizitätskonstante ε des Wassers während der Annäherung des Ions bis auf den Abstand $2\,d$ konstant bleibt. Mit $\varepsilon = 78{,}5$ und dem genannten Abstand $d = 3{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm für TlBr ergibt sich so:

$$E_\varphi = 2{,}65 \cdot 10^{-14}\text{erg}.$$

In Wirklichkeit tritt bei so geringem Abstand der Ladungen infolge der hohen elektrischen Feldstärken dielektrische Sättigung ein. Nach Berechnungen von BOOTH[35] nimmt dabei die DK ein wenig ab, im vorliegenden Falle bis etwa auf den Wert $\varepsilon = 50$ (bei einer Feldstärke von $3{,}7 \cdot 10^6$ V/cm). Berücksichtigt man die Veränderlichkeit von ε bei der Integration, so ergibt sich näherungsweise $E_\varphi \approx 3{,}1 \cdot 10^{-14}$erg und

$$\exp(E_\varphi/kT) \approx 2{,}1.$$

Die Zahl $\dot{Z}$ der pro Zeiteinheit an die Halbkristallage angelagerten Ionen ist gleich dem Produkt aus $-\dot{\Delta}$ und dem für die "wartenden" Ionen zur Verfügung stehenden Volumen. Setzen wir letzteres näherungsweise gleich dem 6-fachen Eigenvolumen eines Ions (entsprechend 6 nächsten Nachbarn, die ein in der Halbkristallage sitzendes Wassermolekül bei dichtester Kugelpackung zur Lösung hin höchstens haben kann) und das mittlere Eigenvolumen eines Ions gleich dem halben Molekülvolumen $V/2N_L$, so ergibt sich zusammen mit Gl. (37) und Gl. (38):

$$\dot{Z} = -3\ V\ \dot{\Delta}/N_L = 3\ V\ (c_r - c_s)\ \exp(E_\varphi/kT)/\tau_H \qquad (39)$$

Multiplizieren wir $\dot{Z}$ noch mit dem Ionenabstand d in einer Stufe, so erhalten wir daraus die Geschwindigkeit v_H, mit wel-

cher eine Halbkristallage durch Anlagerung neuer Ionen an einer Stufe entlangwandert:

$$v_H = 3\, d\, V\, (c_r - c_s)\, \exp(E_\varphi/kT)/\tau_H \qquad (40)$$

Dividieren wir v_H durch den mittleren Abstand x_o zweier Halbkristallagen, so erhalten wir die Zahl der pro Zeiteinheit an die Stufe angelagerten Ionenreihen. Multiplikation mit dem Ionenreihenabstand d' ergibt dann die Wanderungsgeschwindigkeit v_∞ einer geraden Stufe:

$$v_\infty = 3\, d\, d'\, V\, (c_r - c_s)\, \exp(E_\varphi/kT)/x_o\, \tau_H \qquad (41)$$

Zusammen mit den auch für wässerige Lösungen gültigen Gleichungen (11), (26), (16a) und (14a) ergibt sich aus (41) für den Fluß:

$$j = \pm\, [0{,}3\, k\, T\, \exp(E_\varphi/kT)/x_o\, \tau_H\, \sigma\, c_s] \cdot (c_r - c_s)^2 \qquad (42)$$

Dabei wurde für den Flächenbedarf eines Ions $1/\Gamma_o = d\, d'$ gesetzt, ferner $j_i = j \cdot N_L$, $R = N_L \cdot k$, $z = 2$ und für kleine Übersättigungen $\ln(c_r/c_s) \approx (c_r - c_s)/c_s$.

Durch Kombination der Gln. (42) und (34) läßt sich die Konzentration c_r eliminieren. Setzen wir zur Abkürzung für die konstanten Glieder

$$D/\delta = k_1 \qquad (43)$$

und

$$0{,}3\, k\, T\, \exp(E_\varphi/kT)/x_o\, \tau_H\, \sigma\, c_s = k_2 \qquad (44)$$

so ergibt sich für den funktionalen Zusammenhang zwischen j und c für $j \geq 0$:

$$c = c_s + j/k_1 + (j/k_2)^{1/2} \qquad (45)$$

Die Gleichung läßt sich auch nach j auflösen, jedoch ist die vorstehende Form für eine Kurvendiskussion viel handlicher und übersichtlicher. Betrachten wir also c formal als die abhängige Variable, so läßt sich die Kurve j(c) nach (45) additiv aus einer Parabel, einer Geraden und einem konstanten Wert zusammensetzen.

Für $j/k_1 \ll c - c_s$ ist in Gl. (45) j/k_1 gegen $(j/k_2)^{1/2}$ zu vernachlässigen. Dann wird wegen Gl. (34) $c_r \approx c$, und wir erhalten nach Gl. (42) eine quadratische Abhängigkeit entsprechend der Gl. (1) von MARC[1]. Die Diffusion hat dann auf die Kinetik praktisch keinen Einfluß.

Für $j \longrightarrow \infty$ ergibt sich aus Gl. (45): $\lim(dc/dj) = 1/k_1$, also $\lim(dj/dc) = k_1 = D/\delta$. Die Kurve j(c) geht dann in eine Gerade von der Steigung D/δ über; das Wachstum wird diffusionsbestimmt. Jedoch schneidet die Extrapolation dieser Geraden die c-Achse oberhalb von der Sättigungskonzentration, da die Kurve j(c) nach Gl. (45) im Gegensatz zu Gl. (27) für $j > 0$ keinen Wendepunkt besitzt. (Physikalisch bedeutet das, daß bei hohen Übersättigungen die Konzentration an der Oberfläche immer größer als c_s sein muß, da ja sonst wegen Gl. (16) keine Spiralkrümmung mehr möglich wäre.)

In der Gasphase dagegen verläuft die Extrapolation der Geraden nach Gl. (29) durch den Sättigungspunkt. Physikalisch

wird das dadurch ermöglicht, daß in diesem Fall die Konzentration auf der Oberfläche nicht überall gleich zu sein braucht: Während die Zentralkrümmung der Spirale nach Gl. (16a) der Übersättigung in der Gasphase entspricht, kann in einiger Entfernung vom Spiralzentrum bei genügend kleinem Stufenabstand die Oberflächenkonzentration fast auf den Sättigungswert absinken, sofern der Einbau in die Halbkristalllagen schnell geht.

In der Lösung ist der Schnittpunkt der extrapolierten Geraden mit der c-Achse überhaupt nicht scharf definiert. Dazu müßte nämlich der in Gl. (34) einzusetzende Wert von c_r für große j einem endlichen Grenzwert zustreben. Nach Gl. (42) ist das aber nicht der Fall.

Daher läßt sich auch der Übergangspunkt von der Parabel in die Gerade nicht ganz ohne Willkür definieren. Die Kurve $j(c)$ muß jedoch spätestens bei derjenigen Konzentration merklich vom parabolischen Verlauf abweichen, wo die Steigung dj/dc_r der durch Gl. (42) gegebenen Parabel $j(c_r)$ den Grenzwert D/δ erreicht. Wir definieren daher die Übergangskonzentration $c_ü$ durch die Bedingung

$$dj/dc_r\Big|_{c_r=c_ü} = D/\delta \qquad (46)$$

und erhalten daraus durch Differenzieren von Gl. (42)

$$\frac{c_ü - c_s}{c_s} = \frac{D\, x_o\, \tau_H\, \sigma}{0{,}6\, \delta\, kT\, \exp(E_\varphi/kT)} \qquad (46a)$$

Der so definierte Übergangspunkt liegt bei umso höheren Übersättigungen, je größer die freie Grenzflächenenergie σ, der Abstand x_o zwischen zwei Halbkristallagen in einer Stufe

und die Relaxationszeit τ_H sind. Dieselben Größen bestimmen auch die Keimbildungsgeschwindigkeit. So erklärt sich die interessante Tatsache, daß die Salze mit einer hohen metastabilen Grenze (von denen sich also hoch übersättigte Lösungen herstellen lassen) auch in besonders großem Übersättigungsbereich der Gl. (1) gehorchen. Diese Tatsache fällt besonders beim Vergleich von 1-1-wertigen mit 2-2-wertigen Elektrolyten ins Auge: Die letzteren lassen sich meist viel stärker übersättigen. Die Ursache dafür kann einerseits in der durch die höhere Ladung bedingten erhöhten Gitterenergie liegen, welche (neben einer Verminderung von c_s analog zu Gl. (12)) eine Erhöhung von σ und x_o bewirken kann; andererseits kann die Ursache dafür auch in einer Verlängerung von τ_H infolge der stärkeren Hydratwasserbindung sowie infolge von Schwierigkeiten bei der räumlichen Orientierung der einzubauenden Ionen liegen. Der Übergang vom parabolischen zum linearen Zeitgesetz erfolgt daher nach Gl. (46a) ebenfalls erst bei entsprechend höheren Übersättigungen.

Mit zunehmender Diffusionsschichtdicke δ wird $c_{ü}$ nach (46a) kleiner. Beim Wachstum makroskopischer Kristalle aus ungerührten Lösungen kann daher $c_{ü}$ in manchen Fällen so dicht bei c_s liegen, daß das Flacherwerden der Kurven dicht am Sättigungspunkt ganz übersehen wird.

Für eine quantitative Auswertung der Gl. (46a) ist die Kenntnis der Relaxationszeit τ_H erforderlich. Falls die Einbaureaktion allein in der Verdrängung des zwischen Halbkristallage und einbaufähigem Ion befindlichen Wassermoleküls besteht, so kann man für eine Überschlagsrechnung ver-

suchsweise mit der Relaxationszeit für die Verdrängung eines Wassermoleküls zwischen zwei Ionen in homogener Lösung rechnen. Diese ist nach Untersuchungen von EIGEN und TAMM[36] in erster Näherung allein durch die Festigkeit der Hydratwasserbindung des Kations bestimmt, welche hauptsächlich von der Ladung und dem Ionenradius abhängt.

Die Relaxationszeit für den Austausch von 6 Hydratwassermolekülen eines Rb^+-Ions gegen ein Äthylendiamintetraessigsäure-Ion (welches das Rb^+-Ion ganz umschließt) beträgt nach Ultraschallabsorptionsmessungen von MAASS[37] $7 \cdot 10^{-9}$ sec. Für die Verdrängung von nur einem Wassermolekül wird man mit einer um etwa eine Zehnerpotenz kürzeren Zeitspanne rechnen müssen. Da das Tl^+-Ion praktisch den gleichen Ionenradius wie das Rb^+-Ion besitzt (1,5 Å), so wäre hiernach zu vermuten, daß speziell für das Wachstum von Thalliumbromid τ_H etwa in der Größenordnung von $7 \cdot 10^{-10}$ sec liegt.

Zusammen mit den auf Seite 42 genannten spezifischen Werten für TlBr ergibt sich dann aus Gl. (46a) für den Übergang vom parabolischen zum linearen Kurvenbereich als grobe Abschätzung:

$$(c_ü - c_s)/c_s \approx 0{,}014$$

Der tatsächlich beobachtete Wert liegt in der gleichen Größenordnung (vgl. Abb. 8, Seite 80).

Im Zusammenhang mit der Keimbildungstheorie muß noch auf eine Bedingung hingewiesen werden, unter der c_r auch theoretisch einen exakten Grenzwert annehmen kann: Wenn nämlich der Fluß j so groß wird, daß c_r nach Gl. (42) die metastabile Grenze der Flächenkeimbildung erreicht, so ist eine weitere Steigerung der Konzentration an der Oberfläche nicht mehr möglich, da dann jeder darüber hinaus gehende Konzentrationsüberschuß durch Bildung und Wachstum von neuen Flächen-

keimen sofort verbraucht werden würde. In diesem Falle ist also der Schnittpunkt der extrapolierten Geraden mit der c-Achse eindeutig definiert.

c) Der Einfluß von Fremdstoffen

Der Zusatz von adsorbierbaren Fremdstoffen zu einer übersättigten Lösung hat vielfach zur Folge, daß das Kristallwachstum bereits oberhalb der Sättigungskonzentration zum Stillstand kommt, wie schon von MARC[38] beobachtet wurde. Dagegen wird die bei Auflösungsversuchen erreichte Endkonzentration durch Fremdstoffzusatz meistens nicht merklich beeinflußt. Parallel mit der Änderung der Kinetik werden Habitusänderungen beobachtet. Viele weitere Beispiele dazu finden sich in dem Buch von BUCKLEY[39] sowie bei WHETSTONE[40].

Die neuere Theorie ermöglicht nun auch quantitative Ansätze für eine Deutung dieser kinetischen Beobachtungen. Meist besteht ein adsorbiertes Fremdstoffmolekül aus einem flach ausgebreiteten organischen Rest und einigen polaren Gruppen von passendem Abstand, mit denen es auf bestimmten Gitterebenen verankert werden kann[40]. Da ein solches Molekül gegenüber einer herankommenden Kristallstufe eine viel höhere Grenzflächenenergie besitzt als gegenüber der Gitterebene, auf der es verankert ist, so kann es nicht ohne weiteres in die Stufe mit eingebaut werden. Daher wird ein Stufenabschnitt gekrümmt, wenn er sich zwischen zwei festen Fremdstoffmolekülen hindurchzwängt. Der Krümmungsradius ist dabei im entscheidenden Moment gleich dem halben Abstand zwischen den beiden Fremdstoffmolekülen;

vorher und hinterher ist die Krümmung schwächer. Die momentane Wanderungsgeschwindigkeit der Stufe ist dabei wieder durch Gl. (17) gegeben. Für die Wanderungsgeschwindigkeit im zeitlichen Mittel ergibt sich daraus nach einer rohen Abschätzung von CABRERA und VERMILYEA[41]

$$\bar{v} = v_\infty \, (1 - 2\,\rho^*/x_F)^{1/2} \qquad (47)$$

wenn x_F der mittlere Abstand zwischen zwei Fremdstoffmolekülen auf der Oberfläche ist.

Bei absinkender Konzentration und entsprechend zunehmendem Flächenkeimradius ρ^* kommt die Wanderung der Stufen und damit das Kristallwachstum zum Stillstand, sobald

$$2\,\rho^* = x_F \qquad (48)$$

geworden ist. Da nach (16a) und (14a) für kleine Übersättigungen

$$\rho^* \propto 1/(c - c_s) \qquad (49)$$

so ergibt sich daraus für die Differenz zwischen der "wahren" und der "scheinbaren Sättigungskonzentration", bei welcher das Wachstum zum Stillstand kommt:

$$\Delta c_s \propto 1/x_F \qquad (50)$$

Die Oberflächenkonzentration an adsorbierten Fremdstoffmolekülen beträgt $1/x_F^2$. Falls das Gleichgewicht mit den Fremdstoffmolekülen in der Lösung eingestellt ist, so ist im linearen Bereich der LANGMUIRschen Adsorptionsisotherme (solange der Bedeckungsgrad $\ll 1$ ist) die Oberflächenkonzentration

proportional der Fremdstoffkonzentration c_F in der Lösung:

$$\Gamma_F = 1/x_F^2 \propto c_F \qquad (51)$$

woraus sich für die durch den Fremdstoff bedingte Verschiebung der scheinbaren Sättigungskonzentration die Beziehung

$$\Delta c_s \propto c_F^{1/2} \qquad (52)$$

ergibt. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Adsorption der Fremdstoffmoleküle auf der freien Oberfläche erfolgt. Es ist jedoch auch möglich, daß die Fremdstoffmoleküle bevorzugt an den vorhandenen Stufen adsorbiert werden. Die Fremdstoffkonzentration pro Stufenlängeneinheit ist dann $1/x_F$, also im Gleichgewicht anstelle von Gl. (51)

$$1/x_F \propto c_F \qquad (53)$$

Zusammen mit Gl. (50) ergibt sich daraus für die Differenz zwischen der wahren und der scheinbaren Sättigungskonzentration anstelle von Gl. (52)

$$\Delta c_s \propto c_F \qquad (54)$$

Bisher wurde vorausgesetzt, daß die Gleichgewichtsverteilung des Fremdstoffs zwischen Kristalloberfläche und Lösung annähernd erreicht ist. Als entgegengesetzten Grenzfall kann man aber auch annehmen, daß wir vom Gleichgewicht weit entfernt sind, so daß praktisch keine Desorption des Fremstoffes stattfindet. Jedes an die Oberfläche gelangende Fremstoffmolekül wird dann so lange dort festgehalten, bis es von den wandernden

Stufen begraben und im Inneren des Kristalls verschwunden ist. Im stationären Fall ist dann der Fluß der auftreffenden Fremdstoffmoleküle gleich der Zahl der pro Flächen- und Zeiteinheit von den Stufen begrabenen Fremdstoffmoleküle (vgl. Gl. (11) und Gl. (51)):

$$j_F = \Gamma_F \, \bar{v}/\lambda = \bar{v}/\lambda \; x_F^2 \qquad (55)$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß die Höhe einer Stufe bereits für die Überdeckung eines Fremdstoffmoleküls ausreicht.

(47) und (55) sind zwei Gleichungen mit den beiden Unbekannten $\bar{v}$ und x_F. Wie von CABRERA und VERMILYEA[41] gezeigt wurde, existiert eine Lösung nur für

$$v_\infty/\lambda \; \rho^{*2} > 14 \; j_F \qquad (56)$$

Unterhalb dieser Schranke können die auftreffenden Fremdstoffmoleküle nicht mehr schnell genug zugedeckt werden, so daß ihre Oberflächenkonzentration immer weiter ansteigt und das Wachstum zum Stillstand kommt. In (56) entspricht der Quotient v_∞/λ wegen Gl. (11) dem Fluß in der reinen Lösung ohne Fremdstoff. Dieser Fluß ist nach Gl. (45) je nach der Übersättigung proportional der ersten oder zweiten Potenz von $c - c_s$. Daher ergibt sich aus (56) zusammen mit Gl. (49) für die Differenz zwischen wahrer und scheinbarer Sättigungskonzentration eine Abhängigkeit zwischen

$$\Delta c_s \propto j_F^{1/3} \qquad (57a) \qquad \text{und} \qquad \Delta c_s \propto j_F^{1/4} \qquad (57b)$$

Die Gl. (57a) konnte von PRICE, VERMILYEA und WEBB[47] bei elek-

trolytischer Kristallisation von Metallen bestätigt werden. Der Größe Δc_s entspricht in diesem Falle eine Überspannung.

In einfachen Fällen kann die Wirkung eines Fremstoffes bei vorübergehender Adsorption an den Halbkristallagen auch in einer bloßen Verlängerung der Relaxationszeit τ_H der Einbaureaktion bestehen (vgl. TAPPE und KAHLWEIT[43]). Dann tritt keine scheinbare Verschiebung der Sättigungskonzentration auf.

Vereinzelt ist auch eine Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit durch Fremdstoffzusatz beobachtet worden. Dieses kann auf einer katalytischen Abkürzung der Relaxationszeit τ_H beruhen (vgl. FISCHER[44]) oder auf der Erzeugung von Spiralversetzungen beim Einbau des Fremdstoffs[41]. Außerdem ist als Erklärung dafür auch eine Verminderung der Flächenkeimbildungsarbeit durch Herabsetzung der freien Grenzflächenenergie diskutiert worden[24].

Die Adsorbierbarkeit eines Fremdstoffmoleküls ist auf verschieden indizierten Ebenen eines Kristalls verschieden, da die Abstände der polaren Gruppen des Moleküls nicht zu jeder Gitterebene passen. Daher wird auch die Wachstumsgeschwindigkeit der verschiedenen Flächen verschieden stark vermindert. Dieses kann zur Folge haben, daß beim Wachstum aus fremdstoffhaltigen Lösungen Kristallflächen in Erscheinung treten, die in reinen Lösungen wegen ihres schnellen Wachstums nur klein sind oder gar nicht auftreten (Habitus- bzw. Trachtänderung).

Aber auch bei bevorzugter Adsorption auf den von Natur aus am langsamsten wachsenden glatten Flächen kann eine interessante Habitusänderung verursacht werden, nämlich die Bildung von sogenannten Whiskers: Solange $x_F > 2\,\rho^*$ ist, wird die Winkelgeschwindigkeit im Zentrum einer Spirale durch den Fremdstoff nicht sehr wesentlich vermindert, weil die Stufe hier ohnehin immer stark gekrümmt ist. Da die äußeren Spiraläste dagegen in ihrer Wanderung stark verlangsamt werden, so werden sie unter Umständen von den inneren eingeholt,

so daß es zur Bildung von höheren Stufen oder von Nadeln kommen kann[41].

Auch bei der Auflösung von Kristallen ist grundsätzlich mit einer Hemmung der Stufenwanderung durch adsorbierte Fremdstoffe zu rechnen. Zwischen zwei adsorbierten Fremdstoffmolekülen entsteht dabei nämlich ein konkav gekrümmtes Stufenstück von verminderter Löslichkeit. Auch darauf sind die für das Wachstum entwickelten Gleichungen anwendbar. Allerdings zeigt eine Betrachtung der verschiedenen Möglichkeiten, daß die Wirksamkeit des Fremdstoffs bei der Auflösung viel schwächer sein kann:

Wenn eine Kette von adsorbierten Fremdstoffmolekülen von einer wandernden Stufe durchdrungen wird, dann sitzen die Fremdstoffmoleküle beim Wachstum in Netzebenenbuchten, bei der Auflösung hingegen auf den Spitzen von Netzebenenhalbinseln, von denen sie aus sterischen Gründen viel leichter desorbiert werden können, sofern überhaupt eine Desorption stattfindet.

Falls dagegen das Adsorptionsgleichgewicht nicht eingestellt und die Desorption vernachlässigbar ist, so werden die auf ihren "Inseln" zurückgebliebenen Fremdstoffmoleküle bei der Auflösung durch Unterhöhlung entfernt. Da die dem Fluß in reinen Lösungen entsprechende Stufenfrequenz v_∞/λ bei der Auflösung meistens größer ist als beim Wachstum, so ist nach Gl. (55) und Gl. (47) die stationäre Oberflächenkonzentration Γ_F bei der Auflösung kleiner und der Fremdstoff daher auch in diesem Falle weniger wirksam.

Falls die bei der Auflösung entstehenden Oberflächenbe-

reiche so "rauh" sind, daß praktisch auch ohne Stufenwanderung von jedem Punkt der Oberfläche Bausteine abgebaut werden können, so ist überhaupt keine Wirkung des Fremdstoffs mehr zu erwarten.

In jedem Fall ist damit zu rechnen, daß die wahre Sättigungskonzentration näher an der bei Auflösungsversuchen erhaltenen "scheinbaren Sättigungskonzentration" liegt als an der bei Wachstumsversuchen erhaltenen.

3. Experimentelle Methoden

a) Prinzip der Messungen

Die Frage nach der Kinetik des Kristallwachstums ist primär gleichbedeutend mit der Frage nach der Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung. Das erste experimentelle Ziel besteht daher darin, den Fluß als Funktion der Konzentration in der Lösung zu bestimmen. Alle anderen Parameter (Temperatur, Größe und Beschaffenheit der Oberfläche, stöchiometrische Zusammensetzung der Lösung usw.) sollen dabei zunächst möglichst konstant gehalten oder durch Rechnung eliminiert werden.

Man könnte nun zunächst daran denken, während eines Versuchs auch die Konzentration konstant zu halten, indem man etwa die Kristalloberfläche im Vergleich zur Menge des gelösten Stoffes so klein wählt, daß die Konzentration während der Versuchsdauer praktisch nicht verändert wird (vgl. TAPPE und KAHLWEIT[43]), oder indem man die durch das Wachstum verbrauchte Substanzmenge auf elektrolytischem Wege dauernd nachliefert, was sich nach KAHLWEIT[45] mit Hilfe von Ionenaustauschermembranen erreichen ließe.

Einfacher ist es jedoch, im Anschluß an MARC[1] die als Folge von Wachstum oder Auflösung eines kristallinen Niederschlages entstehenden Konzentrationsänderungen zuzulassen und durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit zu verfolgen. Bei Kenntnis der Kristalloberfläche läßt sich aus der zeitlichen Änderung der Konzentration leicht der Fluß in [mol/cm^{2}sec] be-

rechnen. Man erhält dann aus einem einzigen Versuch bereits eine ganze Kurve $j(c)$, ausgehend von großen Über- oder Untersättigungen bis hin zum Sättigungspunkt.

Die Oberfläche des Niederschlages läßt sich aus der eingewogenen Substanzmenge und der im Mikroskop gemessenen mittleren Teilchengröße näherungsweise berechnen. Grundsätzlich ist bei der Rechnung zu berücksichtigen, daß sich die Größe der Oberfläche während des Versuchs als Folge von Wachstum oder Auflösung verändert. Bei sehr großem Überschuß an kristallisierter Substanz und geringen Konzentrationsänderungen ist die Veränderung der Oberflächengröße jedoch zu vernachlässigen.

Der kristalline Niederschlag wird entweder zu der vorbereiteten übersättigten Lösung in der Leitfähigkeitsmeßzelle von außen hinzugefügt oder auch durch Keimbildung in der Lösung selbst erzeugt. Eine übersättigte Lösung erhält man durch Vermischen zweier Lösungen von leichter löslichen Salzen oder - bei genügend starker Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit - durch Abkühlen einer bei höherer Temperatur gesättigten Lösung.

Diese Abkühlung kann man auch bei Anwesenheit des Niederschlages in der Meßzelle selbst vornehmen, was eine große technische Vereinfachung bedeutet. Die eigentliche Messung beginnt dann, sobald die gewünschte Versuchstemperatur praktisch erreicht ist. Es handelt sich hierbei um die von KAHLWEIT entwikkelte sogenannte "Temperatursprungmethode". Durch plötzliches Erwärmen von tieferer Temperatur kann man so auch Auflösungsversuche durchführen. Der besondere Vorteil dieser Methode be-

steht darin, daß die Experimente mit der gleichen Suspension bei verschiedenen Versuchstemperaturen ausgeführt und beliebig oft reproduziert werden können.

Nach den bisher dargestellten Methoden wird die Wachstumsgeschwindigkeit bei abnehmender Konzentration und die Auflösungsgeschwindigkeit bei zunehmender Konzentration gemessen; der theoretische Endpunkt ist immer die Sättigungskonzentration. Da jedoch aus den in der Einleitung dargestellten Gründen ein Kristall nach vorangegangener Auflösung eine ganz andere Oberflächenbeschaffenheit besitzen kann als nach vorangegangenem Wachstum, so ist damit zu rechnen, daß die beiden so gewonnenen Äste der Kurve $j(c)$ nicht stetig ineinander übergehen.

Es ist daher wünschenswert, umgekehrt auch einmal vom Sättigungspunkt auszugehen und nach vorangegangenem Wachstum die Auflösungsgeschwindigkeit bei abnehmender Konzentration bzw. nach vorangegangener Auflösung die Wachstumsgeschwindigkeit bei zunehmender Konzentration zu messen. Dazu wäre es notwendig, daß man (z.B. auf elektrolytischem Wege) mehr Substanz aus der Lösung entzieht, als durch Auflösung nachgeliefert wird (bzw. daß man mehr Substanz nachliefert, als durch das Wachstum verbraucht wird).

Da jedoch für die Kinetik weniger die absolute Konzentration c als vielmehr die Differenz $c - c_s \equiv \Delta c$ entscheidend ist, so kann man z.B. anstelle einer Verminderung der Konzentration durch stetige gleichmäßige Erwärmung mit definierter Geschwindigkeit die Sättigungskonzentration c_s erhöhen. Bei Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit läßt sich dann aus

der zeitlichen Änderung der Leitfähigkeit (durch Vergleich mit einer Blindlösung ohne Niederschlag von jeweils der gleichen Temperatur) ohne weiteren experimentellen Aufwand auch wieder die Kurve $j(\Delta c)$ berechnen, diesmal für zunehmenden Abstand vom Sättigungspunkt. Allerdings ist die mathematische Auswertung in diesem Falle etwas umständlicher.

b) Versuchsanordnung

Die verwendete Leitfähigkeitsmeßzelle ist in Abb. 4 dargestellt. Ihr Fassungsvermögen betrug 160 ml. Der in den Glasschliff der Zelle eingepaßte Äthylenstopfen war fest mit dem Rührmotor verbunden. Der gläserne Rührer rotierte mit aufwärts gerichteter Rührwirkung mit 2900 Umdrehungen pro Minute. Als Elektroden dienten zwei in die Glaswand eingeschmolzene glatte Platinbleche, ihr Abstand betrug 5 cm.

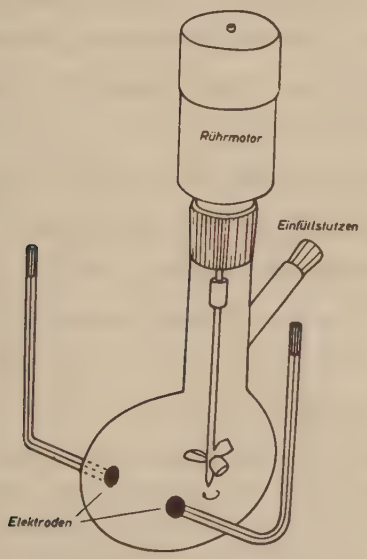


Abb. 4. Leitfähigkeitsmeßzelle

Die Widerstände wurden bei 0,1 Volt Brückenspannung und einer Frequenz von 1 kHz mit einer Widerstandsdekade (10^{-2} bis 10^{4} Ohm, Felton u. Guilleaume) und

einer Kapazitätsdekade als Vergleichselemente gemessen. Die beiden 10-Ohm-Brückenwiderstände waren mit dem Galvanometer und dem R-C-Generator zu einem Gerät vereinigt. Die Widerstände konnten auch automatisch abgeglichen und auf einen Schreiber übertragen werden. Bei manueller Einstellung der Widerstände war die Messung auf ± 0,01 % genau*).

Es wurden Kristallpulver mit Teilchengrößen von 10^{-4} bis $5 \cdot 10^{-3}$ cm Kantenlänge verwendet. Die Meßzelle mit der Suspension des untersuchten Salzes befand sich in einem Durchlaufgefäß, welches durch Umstellen entsprechender Hähne wahlweise mit Wasser aus drei verschiedenen Thermostaten beschickt werden konnte. Die Versuchstemperatur (im allgemeinen 25°C) wurde auf ± 0,01° genau konstant gehalten.

Bei Anwendung der Temperatursprungmethode wurde die Zelle mit der Suspension zuerst eine halbe Stunde auf einer um 1° höheren oder tieferen Temperatur gehalten und dann plötzlich auf die Versuchstemperatur abgekühlt bzw. erwärmt. Die Temperaturänderung verlief dabei schnell verglichen mit den nachfolgenden Wachstums- und Auflösungsvorgängen.

Um dieses quantitativ zu prüfen, wurden in Blindversuchen mit Lösungen ohne Bodenkörper - also bei konstanter Konzentration - die parallel mit der Temperaturänderung einhergehenden Widerstandsänderungen gemessen. Nach 9 Minuten betrug die Abweichung des Widerstandes von seinem Endwert bereits weniger als 0,01 % (bei einem Temperatursprung von 1°). Will man im Versuch auch die gemessenen Widerstände aus den vorhergehenden Minuten auswerten, so muß man sie auf die end-

*) Für den Bau der elektrischen Anlage sind wir Herrn Dr. L. de MAEYER zu Dank verpflichtet.

gültige Versuchstemperatur umrechnen. Dazu wurde aus den Blindversuchen zu jedem Zeitpunkt t das Verhältnis des Endwiderstandes $R(t = \infty)$ zum Widerstand $R(t)$ berechnet und die Widerstände aus den Meßversuchen mit diesen Korrekturfaktoren multipliziert. Die Auswertung dieser korrigierten Widerstände ist allerdings erst etwa ab 4 Minuten nach Beginn des Temperatursprunges sinnvoll, da vorher die Abweichung der Sättigungskonzentration $c_s(T)$ von ihrem Endwert $c_s(25^oC)$ noch nicht klein gegen $c - c_s$ ist.

Es sei darauf hingewiesen, daß für spätere Versuche die Zeitspanne der Temperatureinstellung von KAHLWEIT inzwischen noch verkürzt worden ist (durch Einführung eines metallischen Thermostatenfingers direkt in die Meßzelle). Bisher war die Messung der Kinetik nach dieser Methode auf Abweichungen von etwa 3 % von c_s beschränkt.

Eine gewisse Schwierigkeit bei der Anwendung der Methode auf Wachstumsversuche besteht darin, daß der Niederschlag bei der höheren Ausgangstemperatur vor dem Temperatursprung teilweise aufgelöst und seine Oberfläche dabei entsprechend verändert wird. -

Will man nach der im Abschnitt 3 a) besprochenen Methode vom Sättigungspunkt ausgehend die Auflösungsgeschwindigkeit bei langsamem Erwärmen messen, so ist eine definierte Erwärmungsgeschwindigkeit erforderlich. Diese erhält man durch Ausschalten des Kühlwassers und des Regelmechanismus am Wasserbad bei einer passend gewählten Heizstromstärke. Abgesehen von einer kurzen Anlaufperiode steigt dann die Temperatur in der Zelle proportional der Zeit. In unseren Versuchen betrug die Erwärmungsgeschwindigkeit $dT/dt = 0{,}05^o$ pro Minute.

Um auch eine definierte Abkühlungsgeschwindigkeit zu erhalten, wurde die Heizung entsprechend gedrosselt und das Kühlwasser des Wasserbades mit Hilfe eines besonderen Thermostaten auf $2{,}5^{\circ}$ unter der Anfangstemperatur gehalten. In diesem Fall ist die Kurve $T(t)$ ein wenig gekrümmt.

c) Formeln zur Auswertung der Messungen

Gemessen ist der Widerstand R in der Zelle als Funktion der Zeit t. Das Ziel der Auswertung ist in jedem Falle zunächst eine graphische Darstellung für den Fluß j als Funktion der Konzentration c (oder auch als Funktion der Differenz $c - c_s$).

Die Konzentration kann aus dem gemessenen Widerstand in jedem Fall gewonnen werden, wenn man vorher mit bekannten Konzentrationen eine Eichkurve $1/R(c)$ aufgenommen hat. (Zur Aufstellung einer Eichkurve genügt es im Prinzip, eine einzige untersättigte Lösung von bekannter Konzentration durch Einwaage herzustellen und ihren Widerstand zu messen; außerdem braucht man noch die Widerstände einer stabilen übersättigten Lösung von unbekannter Konzentration und einer Reihe definierter Verdünnungen davon.)

Meist läßt sich die Konzentration jedoch auch mit hinreichender Genauigkeit nach der Gleichung

$$c = c_s + \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_s}\right) \cdot \left[\frac{dc}{d(1/R)}\right]_{c = c_s} \qquad (58)$$

berechnen. Die Größe $[d(1/R)/dc]_{c = c_s}$ wird dabei entweder aus der Äquivalentleitfähigkeit und der Zellkonstante berech-

net oder direkt experimentell bestimmt: Dazu mißt man zuerst den Widerstand R_s einer gesättigten Lösung ohne Niederschlag, fügt dann eine kleine definierte Menge Wasser hinzu und mißt noch einmal den Widerstand.

Verwendet man anstelle eigener Ablesung des Widerstandes ein automatisches Schreibgerät, dessen Ausschlag sich linear mit $1/R$ ändert, so sind in Gl. (58) und in allen folgenden Gleichungen $1/R$ und $1/R_s$ durch die entsprechenden Skalenteile Skt und Skt_s des Schreiberdiagramms zu ersetzen.

Da der Fluß auf verschieden indizierten Kristallflächen verschieden ist, so ersetzen wir den Kristall in der Rechnung durch eine Kugel des gleichen Volumens und definieren den mittleren Fluß j [mol/cm^{2}sec] durch das Molvolumen V [cm^3/mol] und die zeitliche Radiuszunahme $\dot{r}$ [cm/sec] des als kugelförmig betrachteten Kristalls:

$$j \cdot V = \dot{r} \qquad (59)$$

Um darin r und $\dot{r}$ aus c als Funktion der Zeit zu berechnen, brauchen wir eine Aussage über die Größenverteilungsfunktion der Teilchen. Ist der Niederschlag annähernd monodispers und die Zahl der Teilchen im Verlauf des Versuchs daher konstant, so ist das Volumen $4 \pi r^3/3$ des einzelnen Teilchens proportional der Konzentration an kristallisierter Substanz:

$$r^3 = \text{const.} \; (c_b - c) \qquad (60)$$

Dabei ist c_b die "Bruttokonzentration" des betrachteten Salzes einschließlich des Niederschlages in der Suspension.

$c_b - c$ ist also der Quotient aus der Menge des Niederschlages und dem Volumen der Suspension.

Der Proportionalitätsfaktor in Gl. (60) wird eliminiert, indem man dieselbe Gleichung auf eine bekannte Konzentration und den zugehörigen gemessener Kristallradius anwendet, z.B. auf die Anfangskonzentration c_A und den Anfangsradius r_A (oder auch, bei Erzeugung des Niederschlages durch Keimbildung in der Lösung, auf die Sättigungskonzentration c_s und den Endradius r_∞). Man erhält auf diese Weise

$$r = r_A \left[\frac{c_b - c}{c_b - c_A}\right]^{1/3} \qquad \left(= r_\infty \left[\frac{c_b - c}{c_b - c_s}\right]^{1/3}\right) \qquad (61)$$

und durch Differenzieren nach der Zeit

$$\dot{r} = \frac{r_A}{(c_b - c_A)^{1/3}} \cdot \frac{-\dot{c}}{3\,(c_b - c)^{2/3}} \qquad (61a)$$

oder zusammen mit Gl. (59)

$$j = \frac{-\dot{c}}{(c_b - c)^{2/3}} \cdot \frac{r_A}{3\,V\,(c_b - c_A)^{1/3}} \qquad (62)$$

Ist der Niederschlag nicht monodispers, so ist der Volumanteil der dispergierten Teilchen gegeben durch

$$V\,(c_b - c) = \int_0^{r_m} \frac{4\pi}{3}\, r^3\, f(r,t)\, dr \qquad (63)$$

Darin ist r_m der maximale Teilchenradius und

$$f(r,t) = \lim_{\Delta r \to 0} \frac{\Delta N(r,\, r+\Delta r,\, t)}{\Delta r} \qquad (64)$$

die Verteilungsfunktion. $\Delta N(r, r+\Delta r, t)$ ist die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit, deren Radius zum Zeitpunkte t zwischen r und $r + \Delta r$ liegt).

Ein monodisperser Niederschlag ist ein idealisierter Grenz-

fall; ein anderer Grenzfall ist ein Niederschlag mit rechteckiger Verteilungsfunktion, bei dem alle Teilchengrößen gleich häufig sind:

$$f(r,t) = \text{const.} \quad \text{für} \quad 0 \leq r \leq r_m(t) \tag{65}$$

Die Wirklichkeit - eine Verteilungsfunktion mit mehr oder weniger breitem Maximum - liegt irgendwo dazwischen. (Bei längerer Keimbildungsperiode ist zu erwarten, daß die gemessene zeitliche Konzentrationsänderung mit Hilfe des zweiten Grenzfalles besser beschrieben werden kann als mit Hilfe des ersten. Zwar sollte $f(r, t=\infty)$ zu kleinen Teilchen hin abnehmen infolge der bei sinkender Konzentration eintretenden Verminderung der Keimbildungsgeschwindigkeit; jedoch sind die kleinsten Teilchen ohnehin auch für $f = \text{const.}$ nach Volumen und Oberfläche neben den größeren zu vernachlässigen).

Zusammen mit (65) ergibt die Integration von (63)

$$V\,(c_b - c) = \frac{\pi}{3}\, f\, r_m^4 \tag{66}$$

Da im Falle reaktionsbestimmten Wachstums die Wachstumsgeschwindigkeit $\dot{r}$ weitgehend unabhängig vom Teilchenradius r ist, so ist die Funktion $f(r,t)$, falls konstant über alle r, so auch zeitlich konstant, indem das Rechteck von der konstanten Höhe f sich mit der Zeit zu größeren r verschiebt. Die Größe f in (66) ist also unabhängig von $c(t)$ und $r_m(t)$. Für $c = c_s$ wird $r_m = r_{m\infty}$. Dann ergibt sich aus (66) analog zu Gl. (61)

$$r_m = r_{m\infty}\left[\frac{c_b - c}{c_b - c_s}\right]^{1/4} \tag{67}$$

und durch Differenzieren nach t zusammen mit (59) analog zu (62)

$$j = \frac{-\dot{c}}{(c_b - c)^{3/4}} \cdot \frac{r_{m\infty}}{4\, V(c_b - c_s)^{1/4}} \tag{68}$$

Die Entscheidung darüber, ob die Messungen besser unter Annahme eines monodispersen Niederschlages oder einer rechteckigen Verteilungsfunktion ausgewertet werden, kann durch

mikroskopische Betrachtung des Niederschlages gefällt werden. Wesentliche Unterschiede (> 10 %) in den erhaltenen Kurven $j(c)$ ergeben sich nur in denjenigen Bereichen, wo $c \gtrsim 0{,}7\ c_b$ ist, insbesondere also bei Fällungsversuchen, bei denen der Niederschlag durch Keimbildung in der Lösung selbst erzeugt wird; dabei ist dann die Anwendung der Gl. (68) anstelle von (62) zu erwägen.

Einsetzen von Gl. (58) in (62) ergibt für die Berechnung des Flusses direkt aus den Meßwerten:

$$j = \frac{-(\dot{1/R})}{(\frac{1}{R_b} - \frac{1}{R})^{2/3}} \cdot \frac{r_A}{3\ V(\frac{1}{R_b} - \frac{1}{R_A})^{1/3}} \qquad (69)$$

wobei die Größe $1/R_b$ durch Gl. (58) mit $c = c_b$ definiert ist:

$$\frac{1}{R_b} = \frac{1}{R_s} + (c_b - c_s)\left[\frac{d(1/R)}{dc}\right]_{c=c_s} \qquad (70)$$

Die Größe $(\dot{1/R})$ in (69) gewinnt man als Tangentensteigung aus einer graphischen Darstellung $\frac{1}{R}(t)$.

Entsprechend Gl. (69) und Gl. (58) ergibt die Auftragung von $-(\dot{1/R})/(\frac{1}{R_b} - \frac{1}{R})^{2/3}$ gegen $1/R$ ein Bild für den Verlauf der Funktion $j(c)$. Durch nachträgliche Veränderung des Maßstabes kann man daraus die Funktion selbst erhalten. -

Der Faktor $1/(c_b - c)^{2/3}$ in Gl. (62) trägt der Veränderung der Oberflächengröße während des Versuchs Rechnung. Dabei ändert sich c zwischen den Grenzen c_A und c_s. Bei sehr großem Überschuß an kristallisierter Substanz ist $c_a - c_s \ll c_b - c_s$. Man kann dann in Gl. (62) $c_A \approx c \approx c_s$ und $r_A \approx r_=$

setzen. Physikalisch bedeutet das, daß man die Oberflächengröße als konstant ansieht. Dann erhält man aus Gl. (62) zusammen mit Gl. (58) anstelle von Gl. (69)
für $c_A - c_s \ll c_b - c_s$:

$$j = -(\dot{1/R}) \cdot \frac{r_\infty}{3\,V(c_b - c_s)} \left[\frac{dc}{d(1/R)}\right]_{c=c_s} \qquad (71)$$

Falls die Änderung des Widerstandes im Verlauf des Versuchs weniger als etwa 1 % beträgt, so kann man ferner innerhalb der Fehlergrenze

$$d(1/R)/dR = -1/R_s^2 \qquad \text{setzen}$$

und erhält dann aus Gl. (71)

$$j = \dot{R} \cdot \frac{r_\infty}{3\,V(c_b - c_s)} \cdot \left[\frac{-dc}{dR}\right]_{c=c_s} \qquad (72)$$

und aus Gl. (58)

$$c = c_s + (R_s - R) \cdot \left[\frac{-dc}{dR}\right]_{c=c_s} \qquad (73)$$

Für sehr kleine Abweichungen von c_s ergibt nach diesen beiden Gleichungen bereits die Auftragung von $\dot{R}$ gegen $-R$ ein Bild für den Verlauf der Funktion $j(c)$.

Alle bisherigen Gleichungen sind in gleicher Weise bei Wachstum und Auflösung anwendbar. Sie gelten auch bei Anwesenheit von Fremdelektrolyten in der Suspension; jedoch sind die Werte von R_s und dc/dR dann anders als in reinen Lösungen. Beim Vergleich verschiedener Versuche ist zu beachten, daß die Widerstandskapazität der Zelle durch den herumwirbelnden Niederschlag ein wenig erhöht wird (speziell bei unseren Versuchen am TlBr betrug diese Erhöhung bei der größten angewendeten Nie-

derschlagsmenge etwa 0,5 %).

Zur Messung der Auflösungsgeschwindigkeit bei langsamem Erwärmen wurde zunächst zwischen 25,00 und 26,00°C mit einer bei 25°C gesättigten Blindlösung (ohne Niederschlag) eine Vergleichskurve $R_o(T)$ aufgenommen. Aus dieser wurde die Kurve $R_s(T)$ berechnet, welche für eine Lösung mit Niederschlag im Falle dauernder Einstellung der Sättigungskonzentration $c_s(T)$ gelten würde. Bei dieser Berechnung wurde die aus der Literatur bekannte Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit $(dc_s/dT)_{T=25°C}$ sowie der experimentell bestimmte Wert von $(dR/dc)_{c=c_s,T=const}$ verwendet:

$$R_s(T) = \left[R_s(25°C) - \left(\frac{-dR}{dc}\right)_{T=const} \cdot \frac{dc_s}{dT}(T-25°C)\right] \cdot \frac{R_o(T)}{R_o(25°C)} \qquad (74)$$

In dieser Gleichung entspricht der Ausdruck in der eckigen Klammer dem widerstand, den eine bei der Temperatur T gesättigte Lösung bei 25°C haben würde, während der Faktor $R_o(T)/R_o(25°C)$ der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit Rechnung trägt.

Die Abb. 5 zeigt schematisch die Kurven $R_o(T)$ und $R_s(T)$ und zwischen beiden die Meßkurve $R[T(t)]$ einer zu Beginn bei 25°C gesättigten Lösung mit Niederschlag für eine definierte Erwärmungsgeschwindigkeit $(dT/dt = 0{,}05°/min)$. Im Zeitpunkt $t = 0$ ist $T = 25°C$ und $R = R_o = R_s$. Da an dieser Stelle der Fluß $j = 0$ ist, so besitzt die Kurve $R[T(t)]$ dort die gleiche Neigung wie die Kurve $R_o(T)$. Bei wachsenden Werten von $|c - c_s|$ muß der Fluß irgendwann einmal so groß werden, daß $dc/dt = dc_s/dt$ wird und demnach $c - c_s$ konstant bleibt;

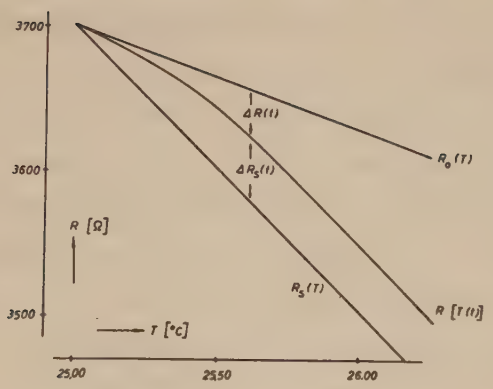


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Widerstandes einer Lösung ohne Niederschlag $R_o(T)$, einer Lösung mit Niederschlag $R[T(t)]$ und einer dauernd gesättigten Lösung $R_s(T)$

dann verläuft die Kurve $R[T(t)]$ parallel zu $R_s(T)$. Will man noch größere Flüsse messen, so muß man mit einer höheren Erwärmungsgeschwindigkeit und entsprechend größerem Wert von dc_s/dt arbeiten.

Die Ordinatendifferenz

$$R_s(T) - R[T(t)] \equiv \Delta R_s$$

entspricht der Konzentrationsdifferenz $c - c_s$ und ist mit dem Klammerausdruck $(R_s - R)$ in Gl. (73) zu identifizieren.

Die zeitliche Änderung $(\dot{\Delta}R)$ der Ordinatendifferenz

$$R[T(t)] - R_o(T) \equiv \Delta R$$

entspricht der zeitlichen Konzentrationszunahme und ist mit der Größe $\dot{R}$ in Gl. (72) zu identifizieren.

Zur Auswertung wurden [unter Benutzung einer Kontrollkurve

$T(t)]$ zu jedem Werte $R[T(t)]$ aus den Vergleichskurven die zugehörigen Werte $R_o(T)$ und $R_s(T)$ abgelesen, die Differenzen ΔR und ΔR_s gebildet und als Funktion der Zeit t graphisch dargestellt. Daraus wurden für die verschiedenen Zeitpunkte die zusammengehörigen Wertepaare (ΔR), ΔR_s entnommen und gegeneinander aufgetragen. Bei nachträglicher passender Veränderung des Maßstabes gibt die so erhaltene Kurve entsprechend Gl. (72) und Gl. (73) den Auflösungsast der Funktion $j(c)$ wieder, diesmal bei zunehmendem Abstand vom Sättigungspunkt.

Die entsprechende Kurve für das Wachstum bei zunehmender Differenz $c - c_s$ erhält man genau analog durch langsame Abkühlung, nur daß hierbei die Widerstände zunehmen.

Wie aus dem Abschnitt 2 b) hervorgeht, lassen sich aus dem gewonnenen Kurvenverlauf $j(c)$ bereits wichtige Rückschlüsse auf die die Kinetik bestimmenden Teilprozesse ziehen. Für eine mathematische Analyse ist es darüber hinaus wünschenswert, auch die gekrümmten Bereiche der Kurve $j(c)$ in eine mathematische Form zu bringen, in der sie linear werden. Im Gültigkeitsbereich der Gl. (1) von MARC wird dieses am einfachsten erreicht, indem man $j^{1/2}$ gegen c aufträgt. Das Quadrat der Steigung der so erhaltenen Geraden entspricht dann der Größe const. in Gl. (1), d.h. der Größe k_2 in den Gleichungen (44) und (45). Der Schnittpunkt der Geraden mit der Abszissenachse entspricht der Sättigungskonzentration c_s, deren genaue Kenntnis also bei dieser Art der Auswertung nicht vorausgesetzt zu werden braucht. - Oberhalb desjenigen Konzentrationsbereichs, wo in der Auftragung j gegen c die Parabel in die Gerade über-

geht, biegt in der Auftragung $j^{1/2}$ gegen c die Kurve von der Geraden konkav gegen die c-Achse ab.

4. Experimentelle Ergebnisse

a) Meßwerte und Kurven

Für Niederschläge der folgenden Salze wurde zunächst qualitativ der Kurvenverlauf $j(c)$ untersucht:

1-1-wertige Salze: TlBr, TlCl, LiF, AgCl, $KClO_4$

2-2-wertige Salze: $MgC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, $SrC_2O_4 \cdot H_2O$, $BaC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$. $PbSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$

Verschiedenartige Salze: Ag_2SO_4, $PbCl_2$, SrF_2, BaF_2.

Bei Annäherung an die Sättigungskonzentration ergab sich in allen Fällen eine Abnahme der Kurvensteigung und im Sättigungspunkt selbst innerhalb der Fehlergrenze praktisch meist eine horizontale Tangente. Während aber die Kurven der 1-1-wertigen Salze (mit Ausnahme des AgCl) meist bis hinab zu Übersättigungen von wenigen Prozent linear blieben, waren die Kurven der höherwertigen Salze in einem viel größeren Übersättigungsbereich gekrümmt.

Etwas genauer wurden die Erdalkalioxalate untersucht. Abb. 6 zeigt einen Ausschnitt der Kurve $j(c)$ für MgC_2O_4. Der Auflösungsast dieser Kurve wurde durch Hinzufügung eines sorgfältig gezüchteten Niederschlages ($r_A \approx 6 \cdot 10^{-4}$ cm) zu reinem Wasser erhalten, der Wachstumsast durch Hinzufügung einer ebenso großen Menge des gleichen Niederschlages zu einer vorbereiteten 4-fach übersättigten Lösung. Diese wurde durch Auflösen von $Mg(OH)_2$ in einer äquivalenten Menge einer Oxalsäurelösung hergestellt; sie enthielt daher keinen Fremdelektrolyt. Die Auswertung der gemessenen Widerstände geschah nach Gl. (62) unter Verwendung einer Eichkurve zur Bestimmung von c, da Mag-

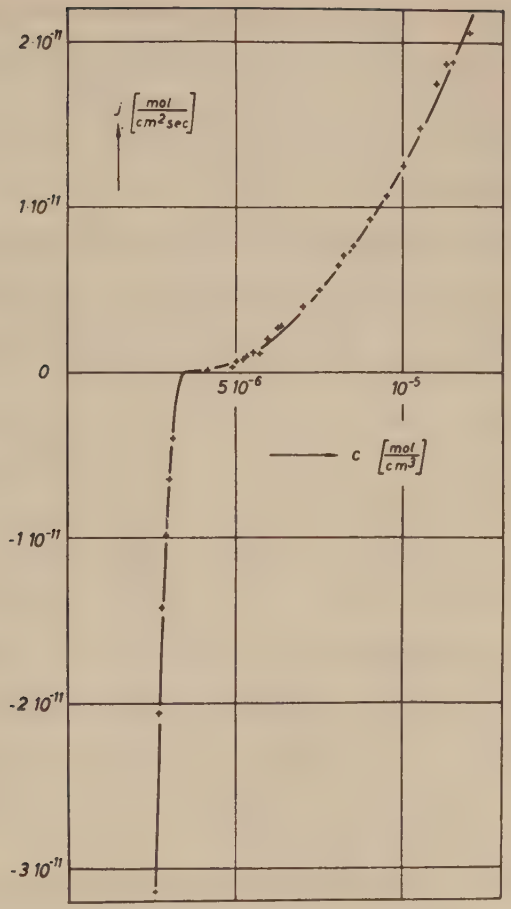


Abb. 6. Wachstum und Auflösung von $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$

nesiumoxalat nur teilweise dissoziiert ist und die Leitfähig-

fähigkeit sich daher nicht linear mit der Konzentration ver-

ändert.

Die entsprechende Kurve für BaC_2O_4 sieht qualitativ ganz ähnlich aus, nur läuft die Kinetik dort viel schneller ab als bei MgC_2O_4. Bei SrC_2O_4 ist dagegen der Unterschied zwischen Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit viel schwächer ausgeprägt (ebenso bei TlBr).

Abb. 7 zeigt einen Wachstumsversuch von BaC_2O_4. Die gekrümmte Kurve (linker Maßstab) entspricht der Auftragung j gegen c, die Gerade (rechter Maßstab) der Auftragung $j^{1/2}$

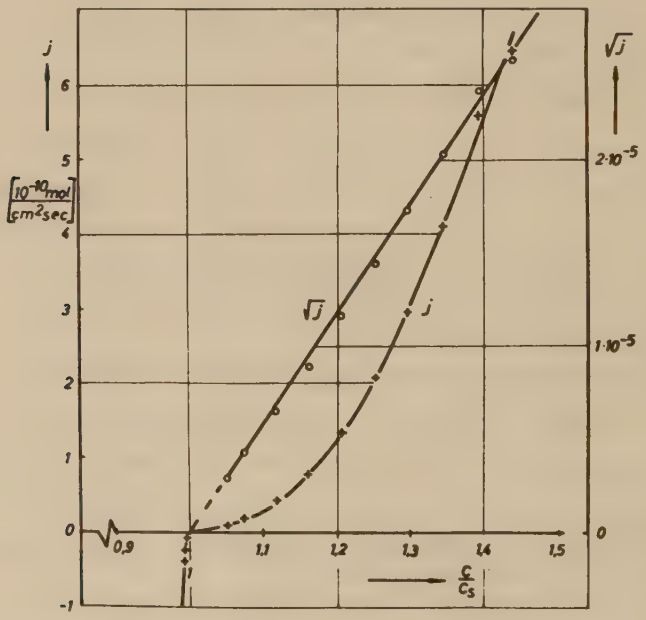


Abb. 7. Wachstum von $BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$

gegen c. - Die übersättigte Lösung für den Wachstumsversuch wurde durch Vermischen gleicher Lösungsmengen von $4 \cdot 10^{-3}$m $BaCl_2$ und $4 \cdot 10^{-3}$m $(NH_4)_2C_2O_4$ hergestellt. Der mittlere Kristallradius des hinzugefügten sorgfältig gezüchteten Niederschlages betrug $r_A \approx 1{,}3 \cdot 10^{-3}$ cm. Die Auswertung geschah nach den Gln. (58) und (62). - Zur genauen Kontrolle der Sättigungskonzentration wurde im Anschluß an den Wachstumsversuch mit der gleichen Suspension ein Auflösungsversuch durch Temperatursprung von tieferer Temperatur auf 25°C durchgeführt (Punkte unterhalb der c-Achse in Abb. 7). Der Endpunkt des Auflösungsversuchs liegt genau auf der extrapolierten Geraden $j^{1/2}(c)$ vom Wachstumsversuch.

Die für BaC_2O_4 aus Abb. 7 ersichtliche ausgezeichnete Bestätigung der empirischen Gl. (1) wurde ebenfalls bei MgC_2O_4, CaC_2O_4 und SrC_2O_4 gefunden. In weiteren Fällungsversuchen unter Erzeugung des Niederschlages durch Keimbildung in der Lösung wurde auch bei höheren Übersättigungen (bis zu 6-facher Sättigungskonzentration) bei allen Erdalkalioxalaten innerhalb der Fehlergrenze eine quadratische Abhängigkeit nach Gl. (1) gefunden.

Bei den Auflösungsversuchen ergab sich dagegen in weitem Bereich eine lineare Beziehung für $j(c)$ und ein Abbiegen von der Geraden erst dicht unter der Sättigungskonzentration. (Der Schnittpunkt der extrapolierten Geraden mit der c-Achse lag für Magnesiumoxalat bei etwa 0,85 c_s, für die übrigen Oxalate bei etwa 0,97 c_s). - Die Steigung $k_1 = dj/dc$ der bei Auflösungsversuchen gefundenen Geraden ist für BaC_2O_4 (und SrC_2O_4)

etwa gleich dem für D/δ zu erwartenden Wert, indem man für den Diffusionskoeffizienten $D = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm^2/sec und für die Diffusionsschichtdicke $\delta = 6 \cdot 10^{-4}$ cm (bzw. 10^{-3} cm) setzt. Für MgC_2O_4 ist k_1 hingegen wesentlich kleiner.

Die folgende Tabelle zeigt die gefundenen Werte für die Steigung k_1 der Geraden $j(c)$ sowie für die aus der Steigung von $j^{1/2}(c)$ berechnete Konstante der Gl. (1), welche mit der Größe k_2 in Gl. (44) und Gl. (45) zu identifizieren ist:

	k_1 [cm/sec]	k_2 [cm^4/mol·sec]	c_s [mol/cm^3]
$MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	$3{,}1 \cdot 10^{-1}$	$3{,}4 \cdot 10^{-6}$
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	–	$1{,}9 \cdot 10^{4}$	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$
$SrC_2O_4 \cdot H_2O$	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	$1{,}8 \cdot 10^{4}$	$3{,}8 \cdot 10^{-7}$
$BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}4 \cdot 10^{4}$	$4{,}9 \cdot 10^{-7}$
TlBr	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$	$6{,}0 \cdot 10^{5}$	$2{,}03 \cdot 10^{-6}$

Die angegebenen Konstanten der Tabelle sind zum Teil nur auf etwa $\pm$ 50 % genau, da hier der Meßfehler bei der mikroskopischen Bestimmung des mittleren Teilchenradius mit eingeht. Das gleiche gilt für die Ordinaten der Kurven $j(c)$. Relativ zueinander sind die Meßpunkte einer Kurve jedoch viel genauer, und wenn man mit mehreren Proben des gleichen Niederschlages arbeitet, so gilt dieses auch für verschiedene Versuche. Ist der mittlere Teilchenradius zweier Versuche jedoch verschieden, so kann man die Werte für k_2 trotzdem noch miteinander vergleichen, wenn man den mittleren Teilchenradius innerhalb der Meßtoleranz so annimmt, daß die Konstanten k_1 für beide

Versuche gleich werden.

In die Tabelle sind auch die entsprechenden Werte für TlBr mit aufgenommen, welches noch ausführlicher untersucht wurde. Der Wert für die Konstante k_1 (= D/δ) ist für TlBr etwa der gleiche wie für Bariumoxalat, während k_2 ganz erheblich größer ist. Entsprechend den Gln. (45) und (46) hat das zur Folge, daß der Gültigkeitsbereich der Gl. (1) beim Thalliumbromid auf ein viel kleineres Übersättigungsgebiet (von nur 1 bis 2 %) beschränkt ist. Die Kurve $j(c)$ geht also schon bei viel kleineren Übersättigungen in eine Gerade über. Das Interesse konzentriert sich daher beim TlBr auf viel kleinere relative Leitfähigkeitsänderungen, wodurch die mathematischen Auswertungen einfacher, die Experimente dagegen viel störanfälliger gegen Temperaturschwankungen und Verunreinigungen werden.

Die Abb. 8 zeigt Wachstum und Auflösung von TlBr. Der Wachstumsast der Kurve wurde durch Zugabe eines sorgfältig gezüchteten Niederschlages zu einer übersättigten Lösung (c_A/c_s = 1,11) erhalten, welche unter Lichtausschluß bei 28°C gesättigt, sedimentiert, abpipettiert, zur Beseitigung von Kristallkeimen stark erwärmt und anschließend auf 25,00°C abgekühlt worden war. Der Auflösungsast der Kurve entspricht einem anschließenden Temperatursprungversuch von 24 auf 25°C mit der gleichen Suspension.

Wie man sieht, werden beide Kurvenäste für größere Abweichungen vom Sättigungspunkt linear und besitzen die gleiche Steigung. Die in der Tabelle angegebene Größe k_1 gilt also auch für das Wachstum. Die Kurve $j^{1/2}(c)$ wurde in der Abb. 8 auch mit eingezeichnet (rechter Maßstab); die Punkte liegen für klei-

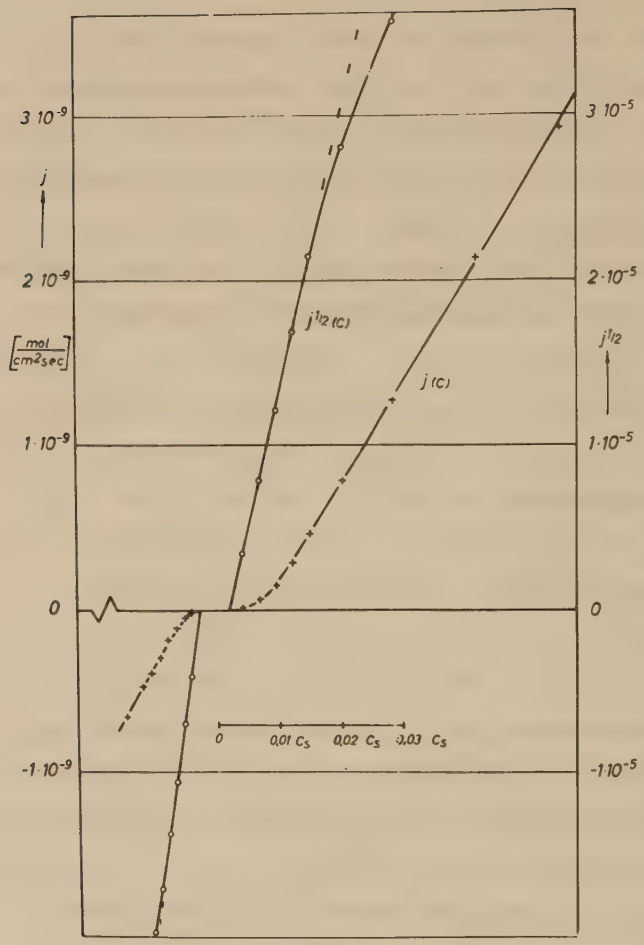


Abb. 8. Wachstum und Auflösung von TlBr

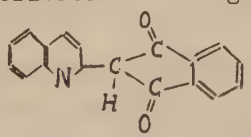
ne j auf einer Geraden, für größere j unterhalb dieser Geraden, wie theoretisch zu erwarten ist. Versuchsweise wurde für die Auflösung analog $-(-j)^{1/2}$ gegen c aufgetragen, wobei sich -

ebenso wie auch in den übrigen Versuchen - in gewissem Bereich ebenfalls eine Gerade von etwas größerer Steigung als beim Wachstum ergab. Allerdings liegen die Schnittpunkte der beiden Geraden $j^{1/2}(c > c_s)$ und $-(-j)^{1/2}(c < c_s)$ mit der Abszissenachse im vorliegenden Versuch um 0,0035 c_s voneinander entfernt. Der Sättigungspunkt muß irgendwo dazwischen liegen und läßt sich nicht absolut sicher angeben. Daher wurde in Abb. 8 auf die Eintragung der Skala c/c_s verzichtet und stattdessen als Maßstab nur die Länge angegeben, welche einer Konzentrationsdifferenz von 0,01 c_s entspricht.

Der Abstand zwischen den besagten beiden Schnittpunkten mit der Abszissenachse war von Versuch zu Versuch schlecht reproduzierbar und schwankte zwischen 0 und 0,015 c_s (bei Anwesenheit von KNO_3 als Fremdelektrolyt lag er meist etwa bei 0,015 c_s). Davon abgesehen war jedoch der Verlauf der Kurven $j(c)$ gut reproduzierbar, sofern die Anfangskonzentration nicht größer als etwa 1,15 c_s gewählt wurde.

Die Abb. 9 zeigt den Einfluß eines adsorbierbaren Fremdstoffes auf die Kinetik von Auflösung und Wachstum beim TlBr.

Als Fremdstoff wurde wasserlösliches Chinolingelb verwendet. Es handelt sich hierbei um das Natriumsalz eines Disulfonsäurederivates der folgenden Verbindung:



Bruttoformel

$C_{18}H_9O_8NS_2Na_2$

Die Eigenleitfähigkeit dieses Fremdstoffes wurde gesondert gemessen und bei der Auswertung berücksichtigt.

Die mittlere Kurve in Abb. 9 (Meßpunkte durch oooo mar-

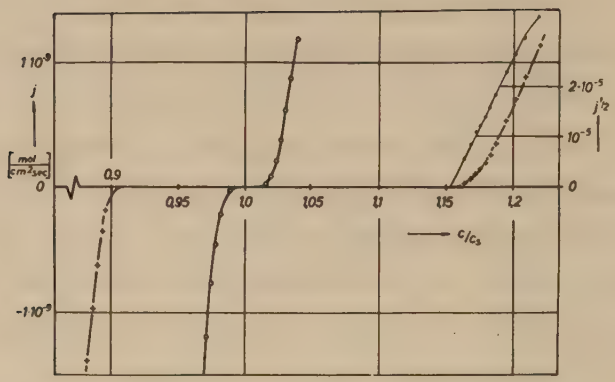


Abb. 9. Auflösung und Wachstum von TlBr in reiner wässeriger Lösung (o o o o) und bei Anwesenheit von 10^{-4} m Chinolingelb (+ + + +)

kiert) wurde durch Auflösung eines Niederschlages in Wasser ($c_b = 4\ c_s$) und einen anschließenden Temperatursprungversuch von 26 auf 25°C gewonnen. Bei der analogen Auflösung eines Niederschlages in einer 10^{-4}m Lösung von wasserlöslichem Chinolingelb (Meßpunkte durch ++++ markiert) ist der Auflösungsast der Kurve um einen Betrag von 0,087 zu kleineren Werten von c/c_s verschoben. Um für einen anschließenden Wachstumsversuch eine genügend hohe Übersättigung zu erhalten, war jetzt ein Temperatursprung von 33,5 auf 25°C erforderlich. (Im Anschluß an kleinere Temperatursprünge blieb der Widerstand zeitlich konstant, d.h. es fand dann kein Wachstum statt.)

Auch in Abb. 9 wurde für den Wachstumsversuch bei Anwesenheit von Chinolingelb die Kurve $j^{1/2}(c)$ mit eingezeichnet.

Der Fußpunkt der erhaltenen Geraden ist gegenüber reinen Lösungen um 0,137 zu größeren Werten von c/c_s verschoben. Gleichzeitig ist die Neigung der Geraden $j^{1/2}(c)$ ein wenig flacher, wodurch der Übergang der Kurve $j(c)$ in eine Gerade erst bei entsprechend höheren Übersättigungen erfolgt.

Der Zusatz von Chinolingelb hat also die Ausbildung eines breiten indifferenten Konzentrationsbereichs zur Folge, in welchem der Fluß überall gleich Null ist. Alle Versuche sind gut reproduzierbar.

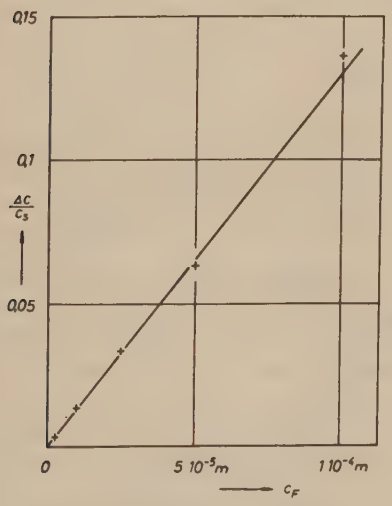


Abb. 10. Relative Zunahme der "scheinbaren Sättigungskonzentration" von TlBr als Funktion der Konzentration an Fremdstoff (Verschiebung des Fußpunktes der extrapolierten Geraden $j^{1/2}(c)$ durch Zusatz von Chinolingelb)

In weiteren Wachstumsversuchen mit Anfangskonzentrationen von $2{,}5 \cdot 10^{-3}$m TlBr (+ $2{,}5 \cdot 10^{-3}$m KNO_3) und wechselnden Konzentrationen an Chinolingelb unter Zugabe von TlBr-Bodenkörper wurde der Zusammenhang zwischen der Verschiebung der "scheinbaren Sättigungskonzentration" des TlBr und der Konzentration an Chinolingelb noch näher untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. 10 dargestellt. Es ergibt

sich eine lineare Beziehung entsprechend Gleichung (54).

Um zu prüfen, ob eine der beiden Ionenarten bevorzugt am Bodenkörper adsorbiert wird, wurden auch Wachstumsversuche bei ungleichen Konzentrationen an Tl^+-Ionen und Br^--Ionen durchgeführt. Die Summe der Anfangskonzentrationen wurde dabei von Versuch zu Versuch konstant gehalten. Das Verhältnis der Anfangskonzentrationen von Thalliumionen zu Bromidionen betrug in den verschiedenen Versuchen 5:3, 4:4, 3:5; die Anfangskonzentration betrug $c_A = 1{,}15\ c_s$ im Falle der Äquivalenz. Der Fluß wurde als Funktion der Konzentration des Minoritätsbestandteils graphisch dargestellt, welche nach der Formel

$$c = c_A - \left(\frac{1}{R_A} - \frac{1}{R}\right) \cdot \frac{dc}{d(1/R)} \qquad (75)$$

berechnet wurde. Dabei gilt für $dc/d(1/R)$ in allen Versuchen der gleiche konstante Wert. R_A ist der Anfangswiderstand.

Die so für Überschuß an Tl^+-Ionen und für Überschuß an Br^--Ionen erhaltenen Kurven sind voneinander kaum zu unterscheiden, während gegenüber den Versuchen bei Äquivalenz der einzige Unterschied praktisch darin besteht, daß bei letzteren c_s größer ist. Aus der Kinetik ist also keine bevorzugte Adsorption einer Ionenart zu erkennen; der Vergleich mit den Versuchen bei Äquivalenz zeigt ferner, daß die Diffusion des Minoritätsbestandteiles nicht durch ein elektrisches Feld des Majoritätsbestandteiles verändert wird.

Ferner wurde mit der Temperatursprungmethode bei Versuchstemperaturen von 15, 25 und 35°C der Einfluß der Temperatur auf die Kinetik in der Umgebung der Sättigungskonzentration unter-

sucht. Es ergab sich, daß die Konstante k_2 beim Übergang von 15 auf 35°C (innerhalb einer Fehlergrenze von ± 30 %) konstant blieb. (Die Sättigungskonzentration nimmt dabei von $1{,}405 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³ bei 15°C auf $2{,}89 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³ bei 35°C zu). Dieser Befund steht zumindest nicht im Widerspruch zu Gl. (44).

Nach der im vorigen Abschnitt beschriebenen Methode wurde nun auch, ausgehend vom Sättigungspunkt, die Wachstumsgeschwin-

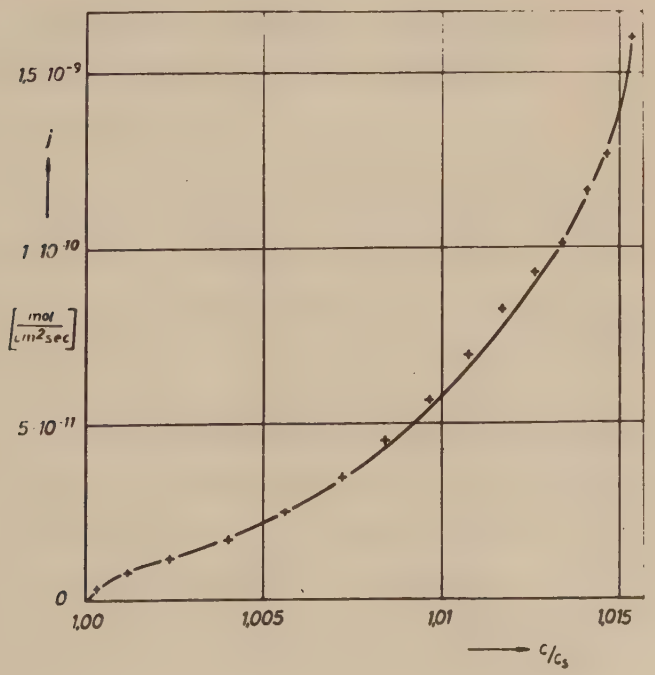


Abb. 11. Messung der Wachstumsgeschwindigkeit von TlBr, ausgehend vom Sättigungspunkt, nach vorangegangener Auflösung

digkeit nach vorangegangener Auflösung gemessen. Dabei ergab sich der in Abb. 11 dargestellte Kurvenverlauf. Die Kurve j(c) besitzt in diesem Falle keine horizontale Tangente sondern beginnt mit endlicher Steigung, welche zunächst etwas abnimmt und dann, entsprechend dem bekannten parabolischen Verlauf, wieder zunimmt.

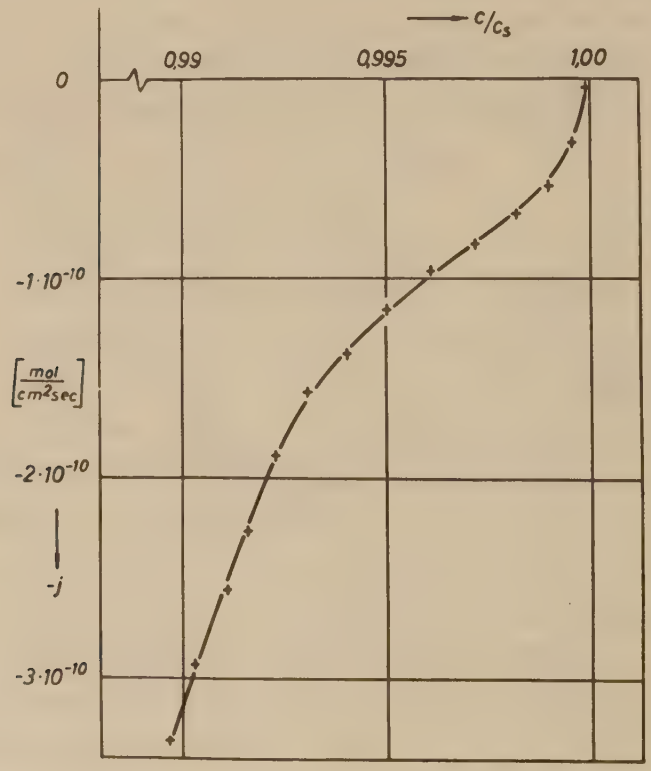


Abb. 12. Messung der Auflösungsgeschwindigkeit von TlBr, ausgehend vom Sättigungspunkt, nach vorangegangenem Wachstum

Abb. 12 zeigt die analoge Messung der Auflösungsgeschwindigkeit nach vorangegangenem Wachstum. Um als Ausgangspunkt für den Auflösungsversuch wenigstens annähernd die wahre Sättigungskonzentration zu erhalten, wurde die Suspension im Anschluß an das vorangegangene Wachstum etwa 20 Stunden lang bei 25,00°C gerührt. Die danach erhaltene Auflösungskurve verläuft qualitativ symmetrisch zu der Wachstumskurve in Abb. 11: Im Sättigungspunkt eine endliche Steigung der Kurve, die zuerst abnimmt und bei größeren Untersättigungen wieder zunimmt. (Quantitativ sind die Flüsse mehr als doppelt so groß wie in dem Wachstumsversuch in Abb. 11.)

Um den vorliegenden Befund noch durch andersartige Versuche nachzuprüfen, wurde - ebenfalls im Anschluß an einen Wachstumsversuch - eine Reihe von Auflösungsversuchen bei konstanter Temperatur durch Verdünnung mit ganz kleinen Mengen von Wasser durchgeführt. Bei einem solchen Versuch springt die Konzentration schlagartig von c_s z.B. auf 0,995 c_s, und man mißt dann den Fluß bei der neuen Konzentration mit einer Oberflächenbeschaffenheit des Niederschlages, wie sie vom Wachstum her vorlag. Nach einer Reihe von Meßpunkten bricht man den Versuch ab und springt durch eine weitere Verdünnung zu einer höheren Untersättigung.

Abb. 13 zeigt vier so nacheinander gemessene Auflösungskurven $j(c)$. In Übereinstimmung mit dem Befund in Abb. 12 ermöglicht die ursprüngliche Oberflächenbeschaffenheit bei einer gegebenen kleinen Untersättigung im ersten Moment eine größere Auflösungsgeschwindigkeit als einen Augenblick später, wo be-

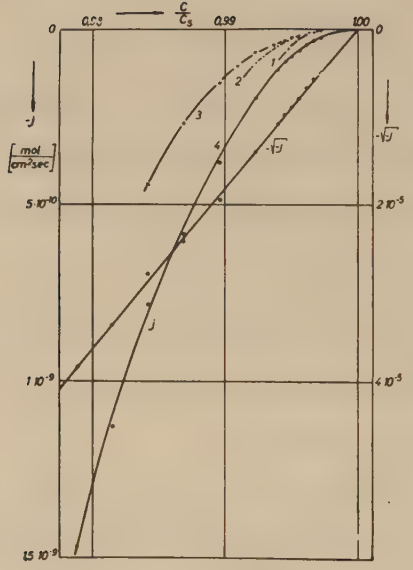


Abb. 13. Auflösungsgeschwindigkeit von TlBr, Messung durch schrittweises Verdünnen einer gesättigten Suspension

reits einiges von der Oberfläche weggelöst worden ist. Man erkennt dieses daran, daß die ersten Meßpunkte der Kurve 1 einen höheren Wert von $|j|$ aufweisen als bei gleicher Untersättigung die entsprechenden Punkte der Kurven 2 und 3. Nachdem dann noch mehr Substanz von der Oberfläche abgetragen worden ist, wird die Auflösungsgeschwindigkeit für eine gegebene Untersättigung wieder merklich größer (Kurve 4). - Übrigens zeigt die Auftragung von $-(-j)^{1/2}$ gegen c für den Auflösungsversuch 4, daß

die Meßpunkte in weitem Konzentrationsbereich (von 0,97 c_s bis c_s) der Gleichung (1) mit umgekehrtem Vorzeichen gehorchen, was für die Übergangskurven 1, 2, 3 nicht der Fall ist. Die Extrapolation der Geraden $-(-j)^{1/2}(c)$ verläuft genau durch den Sättigungspunkt, den Ausgangspunkt des Versuchs (Abb. 13). Der Befund spricht dafür, daß bei der Kurve 4 eine gewisse bleibende Oberflächenbeschaffenheit erreicht ist. Die Versuche waren qualitativ reproduzierbar.

b) Zusätzliche Beobachtungen und Diskussion

Die quadratische Abhängigkeit des Flusses vom Abstand vom Sättigungspunkt kommt in den Abbildungen 6 und 7 besonders schön zur Geltung. Auf die Ursache für den Unterschied im Gültigkeitsbereich der Gl. (1) zwischen 1-1-wertigen und höherwertigen Salzen ist bereits im Abschnitt 2 b) hingewiesen worden (S. 49). Im Falle einatomiger Ionen kann man nach Seite 50 die Relaxationszeit τ_H grob abschätzen und die daraus berechnete Größe k_2 mit dem Experiment vergleichen. Speziell für TlBr ergibt sich so nach Gl. (44) aus den auf Seite 41/42 und 45 genannten Größen:

$$k_2 = 5{,}4 \cdot 10^5 [\mathrm{cm}^4/\mathrm{mol\ sec}]$$

Der experimentell gefundene Wert betrug dagegen:

$$k_2 = 6{,}0 \cdot 10^5 [\mathrm{cm}^4/\mathrm{mol\ sec}]$$

Angesichts der experimentellen Fehlerbreite und der Ungenauigkeit in der Abschätzung von x_o, σ, E_φ und besonders τ_H muß man eine so gute Übereinstimmung als Zufall betrachten. Immerhin spricht das Ergebnis für die Richtigkeit der theoretischen Vorstellungen.

Daß sich bei Fällungsversuchen von Erdalkalioxalaten die empirische Gl. (1) auch bei Übersättigungen von mehreren 100 % noch als anwendbar erweisen würde, war insofern nicht vorauszusehen, als bei so hohen Übersättigungen einige in der Theorie vorausgesetzte Näherungen nicht mehr zulässig sind. Es könnte sich hier um eine Fehlerkompensation handeln, doch soll diese Diskussion zurückgestellt werden, bis weitere Beobachtungen vorliegen.

Der große Unterschied in den Geschwindigkeitskonstanten zwischen MgC_2O_4 und den übrigen Erdalkalioxalaten dürfte mit der stärkeren Hydratwasserbindung des kleinen Mg^{2+}-Ions zusammenhängen. Es kommt hinzu, daß es sich um das Salz einer schwachen Base mit einer schwachen Säure handelt, welches entsprechend stark hydrolysiert ist. Die dadurch verfügbaren OH^--Ionen können aber in den positiv geladenen Halbkristallagen adsorbiert werden und die Relaxationszeit τ_H in Gl. (42) in einer schwer zu berechnenden Weise verlängern. Daß OH^--Ionen das Wachstum hemmen können, ist aus anderen Versuchen bekannt (TAPPE und KAHLWEIT[43]). - Es erhebt sich die Frage, warum eine Hemmung auch noch dort eintritt, wo die Auflösungsgeschwindigkeit als Funktion der Konzentration linear wird und demnach von der Zahl der Halbkristallagen nicht mehr abhängen sollte (auch die Konstante k_1 ist ja für MgC_2O_4 noch um zwei Zehnerpotenzen kleiner als bei den übrigen Oxalaten). Die Erklärung dafür könnte lauten, daß die Halbkristallagendichte hier ein nicht mehr überschreitbares Maximum erreicht hat und daher konstant geworden ist, daß aber trotzdem die Reaktion an den Halbkristallagen in diesem Falle noch immer geschwindigkeitsbestimmend ist.

Bei Abwesenheit von Fremdstoff ist die stabile Begrenzungsform für das Thalliumbromid das Rhombendodekaeder. Diese Form wurde bei der Kristallisation von TlBr aus reinen oder K_2SO_4-haltigen Lösungen auch fast ausschließlich beobachtet. Jedoch genügten kleine Zusätze von KNO_3, HNO_3 oder HCl zu den übersättigten Lösungen, um die 011-Flächen teilweise oder ganz zugunsten von 001-Flächen zurückzudrängen. Besonders wirksam sind auch Zusätze von wasserlöslichem Chinolingelb. Bei kleinen Zusätzen entstehen bei der Kristallisation Würfel, bei etwas größeren Zusätzen entstehen Aggregate von Whiskers.

Die in Abb. 10 gezeigte Erhöhung der "scheinbaren Sättigungskonzentration" proportional der Konzentration an Fremdstoff in Übereinstimmung mit Gl. (54) deutet darauf hin, daß die Fremdstoffmoleküle an den vorhandenen Kristallstufen adsorbiert werden.

Daß gleichzeitig der Endpunkt der Auflösung zu kleineren Konzentrationen verschoben wird (Abb. 9), muß (im Anschluß an die Ausführungen auf Seite 56) damit in Zusammenhang gebracht werden, daß speziell beim TlBr sich auch in reinen Lösungen die Geschwindigkeiten von Auflösung und Wachstum nicht sehr stark voneinander unterscheiden. - Dagegen fand MARC[38] z.B. bei Niederschlägen von K_2SO_4, welche einen größeren Unterschied zwischen Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit zeigten, keinen merklichen Einfluß des Fremdstoffs auf die Auflösungsgeschwindigkeit. (Dieses kann entweder daran liegen, daß die stationäre Oberflächendichte an Fremdstoffmolekülen bei der Auflösung wegen des höheren Wertes von v_∞/λ kleiner ist als beim

Wachstum, oder aber daran, daß die bei der Auflösung entstehenden Oberflächenbereiche beim K_2SO_4 viel rauher sind, vgl. Seite 56/57.)

Die Anwesenheit von Spuren irgendwelcher Fremdstoffe mag auch die Erklärung dafür sein, daß in reinen Lösungen der Endpunkt der Auflösung nicht genau mit der extrapolierten Geraden $j^{1/2}(c)$ zusammenfällt (Abb. 8). Daß eine entsprechende Differenz bei den Oxalaten nicht gefunden wurde, kann daran liegen, daß dort wegen des breiteren Gültigkeitsbereiches der Gl. (1) keine so hohe Meßgenauigkeit erforderlich war.

Der Unterschied zwischen Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit tritt besonders kraß in den Abbildungen 6 und 7 in Erscheinung. Seine Ursache ist in einer Auflösung von den Ecken und Kanten her und einer entsprechenden Veränderung der Oberfläche zu suchen, wie bereits in der Einleitung dargelegt wurde. Wie man schon aus den Kurven erkennt, ist die Auflösung bei diesen Stoffen praktisch nicht "reversibel" in dem Sinne, daß die Folgen einer kleinen, aber noch praktisch meßbaren kurzzeitigen Untersättigung durch eine ebenso kleine, ebenso lange dauernde Übersättigung wieder rückgängig gemacht werden könnten.

Obgleich im Falle eines dynamischen Gleichgewichts zwischen einer Teilstromdichte der Auflösung und einer Teilstromdichte des Wachstums für den Ein- und Abbau des einzelnen Bausteins Reversibilität anzunehmen ist, gilt dieses nicht mehr für wandernde Stufen, die von den Kanten ausgehen. Ist ein Kristall infolge kurzzeitiger Auflösung von den Kanten her ganz mit monomoleku-

laren Stufen überdeckt, so entstehen nämlich bei anschließendem Wachstum anstelle der monomolekularen Stufen höhere Stufen bzw. Kanten, die nur viel langsamer wandern können. (Das liegt daran, daß bei Ionenkristallen die Anlagerung eines Bausteins an eine monomolekulare Stufe energetisch günstiger ist als die Anlagerung in eine Hohlkante.) So wurde z.B. von HONIGMANN[46] an NaCl-Würfeln bei Temperaturschwankungen in gesättigter Lösung die Ausbildung von vergröberten 011- und 111-Flächen beobachtet. Entsprechende Veränderungen fand SCHUBNIKOW[47] an Alaunkristallen.

Daß der Unterschied zwischen Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit bei den verschiedenen Salzen so verschieden ist, hängt unter anderem mit der Art des Kristallgitters zusammen, wie schon in der Einleitung (Seite 10 und 11) ausgeführt wurde.

Die Oxalate des Ca und Sr besitzen ein kompliziertes tetragonal-bipyramidales Gitter mit 16 Ionen und Hydratwasser in der Elementarzelle, die Oxalate des Mg und Ba (letzteres anscheinend monoklin) sind noch nicht kristallographisch bestimmt worden.

TlBr besitzt ein kubisch-raumzentriertes Ionengitter, (CsCl-Struktur), dessen stabile Begrenzungsform das Rhombendodekaeder ist. Die 011-Flächen sind schachbrettartig aus alternierenden Ionenreihen zusammengesetzt, ähnlich wie beim NaCl-Gitter die 001-Flächen, nur ist das Flächenelement hier kein Quadrat, sondern ein Rhombus. Beim NaCl-Gitter tritt jedoch die Bevorzugung der 001-Begrenzungsflächen vor den übrigen kristallographischen Ebenen viel stärker in Erscheinung als die Bevorzugung der 011-Ebenen vor den übrigen Ebenen im CsCl-Gitter. Das liegt daran, daß die Desorptionsenergie eines adsorbierten Ions von einer Gleichgewichtsfläche beim NaCl nur den Bruchteil 0,076, beim CsCl dage-

gen den Bruchteil 0,13 der Verdampfungsenergie beträgt (KLEBER[12]). Falls man annimmt, daß bei längerer Auflösung automatisch diejenigen Flächenbereiche freigelegt werden, an denen der Abbau am leichtesten und schnellsten vonstatten geht, so könnte man hiernach erwarten, daß der Unterschied zwischen Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit beim NaCl-Gitter stärker in Erscheinung tritt als beim CsCl-Gitter.

Außerdem muß bei sehr kleinen Untersättigungen freilich noch die (auf Seite 11 diskutierte) Tatsache berücksichtigt werden, daß bei Ionenkristallen die Ecken und Kanten der Gleichgewichtsform viel stabiler sind als einfache Stufen und Halbkristallagen. Dieses kann zur Folge haben, daß sich bei kleinen Untersättigungen in der submikroskopischen Feinstruktur eines Kristalls wieder die Gleichgewichtsflächen ausbilden, welche vorher bei großen Untersättigungen verschwunden waren.

In diesem Bereich kleiner Untersättigungen ist die Auflösung im stationären Falle nur noch an den vorhandenen Spiralversetzungen möglich, so daß der Fluß durch Gl. (42) mit negativem Vorzeichen beschrieben werden kann (vgl. Abb. 13; die Punkte $-(-j)^{1/2}(c)$ liegen auf einer Geraden). So erklärt sich die Erscheinung, daß bei Ionenkristallen auch die Auflösungskurve $j(c)$ bei Annäherung an den Sättigungspunkt zuletzt horizontal wird. (Diese allgemeine Beobachtung erstreckt sich auch auf MgC_2O_4 und BaC_2O_4, obgleich die in den Abbildungen 6 und 7 gewählten Maßstäbe dieses nicht erkennen lassen.)

In scheinbarem Widerspruch zu diesen Beobachtungen steht zunächst der Befund, daß bei Messung in umgekehrter Richtung - ausgehend vom Sättigungspunkt - die Kurve $j(c)$ mit einer von Null verschiedenen Neigung beginnt (Abb. 12). Würde es

sich um unpolare Kristalle handeln, so würde man diesen Kurvenverlauf sofort als Auflösung von den Kanten her deuten, analog wie für die Verdampfung unpolarer Kristalle von HIRTH und POUND[20,21] für kleine Übersättigungen der Verdampfungskoeffizient $\alpha = 1/3$ vorausgesagt worden ist (vgl. Seite 22). Im vorliegenden Falle jedoch verbietet sich diese Deutung wegen der Ergebnisse aus den Messungen in der natürlichen Richtung. Auf Grund der Abb. 12 sowie der Kurvenfolge 1, 2 und 3 in Abb. 13 gewinnt es den Anschein, daß von der Vorgeschichte*) des Niederschlages her gewisse aufgerauhte Oberflächenbereiche übrig geblieben sind, welche bei entstehender Untersättigung gleich als erstes leicht abgebaut werden können und dabei zum Teil verschwinden.

Entsprechend wäre dann auch die Wachstumskurve aus der Messung in umgekehrter Richtung (Abb. 11) zu deuten: Die von der Vorgeschichte des Niederschlages her noch vorhandenen Hohlkanten und Rauhigkeiten werden bei entstehender Übersättigung als erstes zugebaut (endliche Tangentensteigung am Sättigungspunkt). Da auf diese Weise die anfängliche Zahl der Halbkristallagen erheblich vermindert wird, so nimmt die Tangentensteigung dabei zunächst ab und bei höheren Übersättigungen auf Grund der Spiralversetzungen entsprechend Gl. (42) dann wieder zu.

c) Konsequenzen für die Umlösung

In der Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösung, wie sie von WAGNER[48] und anderen Autoren entwickelt worden ist, wird in der Umgebung der Sättigungskonzentration eine lineare Abhängigkeit des Flusses von der Übersättigung

*) In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß die ursprünglich scharfkantigen Kristalle nach dem zwanzigstündigen Rühren bei 25°C unter dem Mikroskop wie abgerundete Kieselsteine aussahen. Der mittlere Teilchenradius der hier verwendeten Kristalle war relativ groß ($r = 5 \cdot 10^{-3}$ cm).

angenommen.

Diese Voraussetzung ist in einem System zweier beschränkt mischbarer Flüssigkeiten ohne weiteres erfüllt. So fand KAHLWEIT[49] bei der Umlösung von Isoamylalkoholtröpfchen in wässeriger Lösung eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Bei kristallinen Niederschlägen hingegen ist im Falle einer Gültigkeit der Gl. (1) bzw. der Gl. (42) der Fluß als Funktion der Konzentration am Sättigungspunkt nicht linearisierbar. Bei differentiellen Abweichungen von der Sättigungskonzentration bleibt der Fluß gleich Null. Da sich die Sättigungskonzentrationen zweier Teilchen verschiedener Größe nach der GIBBS-THOMSONschen Formel im mikroskopisch sichtbaren Bereich ($> 10^{-5}$ cm) nur noch sehr wenig unterscheiden, so kann praktisch kein Stofftransport zwischen ihnen stattfinden. An einem Niederschalg von mikroskopisch sichtbaren kleinen Einkristallen sollte daher keine Umlösung zu beobachten sein.

Diese Voraussage wurde durch mikrophotographische Beobachtung bestätigt: Ein Niederschlag von TlJ mit einem mittleren Radius der Einzelkristalle von etwa $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm blieb in einer geschlossenen Mikroskopierzelle in gesättigter wässeriger Lösung bei 25°C über mehrere Tage völlig unverändert.

Im Falle diffusionsbestimmten Wachstums würde dagegen nach den Gleichungen (VII 10) und (VII 18) von WAGNER[48] der mittlere Teilchenradius r entsprechend der Formel

$$r^3(t) = r^3(t=0) + \frac{8\,\sigma\,D\,c_s\,V^2}{9\,z\,R\,T} \cdot t \qquad (76)$$

und im Falle reaktionsbestimmten Wachstums nach den Gleichungen (VIII 9) und (VIII 18)[42] entsprechend der Formel

$$r^2(t) = r^2(t=0) + \frac{64\,\sigma\,k_1\,c_s\,V^2}{81\,z\,R\,T} \cdot t \qquad (77)$$

zunehmen, sofern $k_1 = (dj/dc)$ in der Umgebung der Sättigungskonzentration als konstant angenommen werden kann.

Setzt man $\sigma \approx 40$ erg/cm^2 und $D = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm^2/sec, so ergibt sich aus Gl. (76) mit den spezifischen Werten für TlJ ($V = 46{,}7$ cm^3/mol, $c_s = 2{,}3 \cdot 10^{-7}$ mol/cm^3, $z = 2$), daß der mittlere Teilchenradius im Falle diffusionsbestimmter Umlösung bereits nach 5 Stunden von $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm auf $5 \cdot 10^{-5}$ cm angewachsen sein müßte. Das unveränderliche Bild des Niederschlages zeigt jedoch, daß zwischen den Einzelkriställchen keinerlei Umlösung stattfindet, was entsprechend dem Kurvenverlauf in Abb. 8 leicht zu deuten ist.

Bei diesen Untersuchungen wurde eine weitere sehr interessante Beobachtung gemacht: Wenn nämlich die Kriställchen nicht alle einzeln für sich lagen, sondern teilweise zu Haufen zusammengelagert waren, so entstanden aus derartigen Aggregaten vielfach etwas größere Teilchen, die sehr wohl in der Lage waren zu wachsen. Während diese Teilchen dann immer größer wurden, entstanden in ihrer Umgebung wachsende, kreisrunde Höfe, in welchen alle übrigen Teilchen kleiner wurden und schließlich verschwanden. Die wachsenden Teilchen behielten oft für lange Zeit ihre unregelmäßigen Umrisse bei und vergrößerten sich in etwa konstanten Proportionen, so daß man noch bei 10-facher Ausgangsgröße deutlich erkennen konnte, daß sie ursprünglich aus mehreren Einkristallen zusammengesetzt waren. -

In anderen Teilen der Mikroskopierzelle, in welchen zufällig keine Aggregate von Teilchen lagen, blieben unterdessen alle Kriställchen unverändert nebeneinander liegen, bis sie von den Diffusionshöfen der wenigen wachsenden Teilchen erreicht wurden.

Vom theoretischen Standpunkt aus läßt sich die vorliegende Beobachtung folgendermaßen beschreiben:

Da die kleinen, gut ausgebildeten Einkristalle nur sehr wenige Halbkristallagen besitzen, so reichen die nach der GIBBS-THOMSONschen Formel vorhandenen geringen Löslichkeitsunterschiede für eine merkliche Umlösung nicht aus. Daß die Aggregate aus mehreren Einzelteilchen plötzlich in der Lage sind, so schnell zu wachsen, setzt nicht nur das Vorhandensein von Wachstumsstellen voraus, sondern auch - thermodynamisch gesprochen - ein vermindertes chemisches Potential gegenüber den Einzelteilchen. Beides entsteht offenbar bei der Berührung mehrerer Einzelteilchen, speziell in den Spalten des Aggregates. Dort ist also der Einbau neuer Bausteine häufiger als der Abbau der schon vorhandenen Bausteine, wie anschaulich unmittelbar einleuchtet.

Qualitativ stimmt diese Aussage mit den Forderungen der GIBBS-THOMSONschen Formel überein, die ja für abnehmende konvexe Krümmung eines Teilchen und darüber hinaus auch für zunehmende konkave Krümmung eine Abnahme der Löslichkeit verlangt. (In den Spalten eines Aggregates ist die "Krümmung" konkav).

Quantitativ läßt sich freilich aus der Form des Aggregates mittels der GIBBS-THOMSONschen Formel nicht ohne weiteres eine Angabe über die Löslichkeitsverminderung machen, zumal da das Aggregat wegen seiner Korngrenzen grundsätzlich immer noch eine

höhere Löslichkeit haben muß als ein Einkristall von gleicher Größe; die Korngrenzenenergie läßt sich quantitativ schwer abschätzen.

Es ist damit zu rechnen, daß die im Mikroskop beobachteten Erscheinungen qualitativ auch im submikroskopischen Bereich auftreten. Dann ergänzen die besprochenen Beobachtungen in bemerkenswerter Weise frühere Befunde (vgl. KAHLWEIT[44]):

Erzeugt man in einer ungerührten Lösung durch chemische Reaktion eine geeignete Übersättigung, so läßt sich durch Umrühren schlagartig die Bildung eines Niederschlages auslösen. Wegen der bekannten Beschleunigung von Koagulationserscheinungen durch Rührung hatten wir schon früher vermutet, daß dieser Effekt mit einer Aggregation von submikroskopischen Teilchen (Keimen oder Unterkeimen) zusammenhängt.

Diese Deutung war jedoch bisher insofern noch nicht voll befriedigend, als keine weiteren Anhaltspunkte dafür vorlagen, daß das Gleichgewicht zwischen Kristallkeimen und ihrer übersättigten Umgebung nicht labil, sondern in gewissem Bereich gleichsam indifferent ist (horizontales Stück der Kurve $j(c)$), und daß daher die submikroskopischen Einkriställchen um viele Größenordnungen langsamer wachsen als Aggregate von mehreren Einkriställchen (was man bei quantitativer Abschätzung dieser Deutung hätte fordern müssen).

Durch die vorliegenden Beobachtungen wird nun gezeigt, daß das zumindest für mikroskopisch noch sichtbare sehr kleine Teilchen tatsächlich der Fall ist, und mit Hilfe der Kurven $j(c)$ wird diese Erscheinung auch theoretisch verständlich.

Zusammenfassung

Ausgehend von einigen experimentellen Beobachtungen werden kurz die älteren Vorstellungen über das Wachstum idealer Kristalle von KOSSEL, STRANSKI und VOLMER beleuchtet. Die von BURTON, CABRERA und FRANK entwickelte neuere Theorie über das Wachstum realer unpolarer Kristalle aus der Gasphase wird in den Grundzügen dargestellt. Für die Anwendung auf das Wachstum von Ionenkristallen aus wässerigen Lösungen wird die Theorie sinngemäß modifiziert. Es ergibt sich eine Deutung für die gemessene Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung, für den Einfluß von adsorbierbarem Fremdstoff auf die Kinetik sowie für die Tatsache, daß die Auflösung in manchen Fällen erheblich schneller als das Wachstum verläuft.

Bei kleinen Abweichungen von der Sättigungskonzentration wird die Kinetik von Wachstum oder Auflösung der Kristalle entscheidend durch die Oberflächendichte an Halbkristallagen bestimmt. Diese ist ihrerseits eine Funktion der Konzentration in der Lösung und wird insbesondere am Sättigungspunkt (im allgemeinen auch für reale Kristalle) verschwindend klein. Bei größeren Abweichungen von der Sättigungskonzentration kann dagegen die Oberflächendichte an Halbkristallagen so groß werden, daß die räumliche Diffusion (oder auch eine andere vorgelagerte Reaktion) geschwindigkeitsbestimmend wird. Die Abhängigkeit des Flusses von der Konzentration kann dann linear werden, jedoch verläuft die Extrapolation dieser Geraden (im Gegensatz zur Gasphase) nicht durch den Sättigungspunkt.

Die Formeln zur Berechnung der Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit eines kristallinen Niederschlages aus der gemessenen zeitlichen Änderung des elektrischen Widerstandes der Lösung werden systematisch entwickelt und ergänzt. Die experimentellen Verfahren sind vervollständigt und besonders durch Einführung der sogenannten "Temperatursprungmethode" vereinfacht worden.

Es werden Versuchsergebnisse für TlBr und die Erdalkalioxalate mitgeteilt und diskutiert. Der Unterschied zwischen Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit tritt besonders bei BaC_2O_4 und MgC_2O_4 extrem stark hervor. Die Ursache dafür ist darin zu suchen, daß bei der Auflösung die Ecken und Kanten der Kristalle abgerundet werden, wodurch die Oberflächendichte an Halbkristallagen stark erhöht wird. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist bei den Oxalaten innerhalb der Fehlergrenze proportional dem Quadrat der Abweichung vom Sättigungspunkt.

Ein quantitativer Vergleich der Meßwerte mit der Theorie ist nur überschlagsweise beim TlBr möglich. Er bestätigt die Hypothese, daß in der Nähe des Sättigungspunktes die Verdrängung des Hydratwassers zwischen Halbkristallage und Ion geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei größeren Abweichungen vom Sättigungspunkt wird die räumliche Diffusion geschwindigkeitsbestimmend.

Bei Zusatz von Chinolingelb hören die TlBr-Kristalle bereits oberhalb der Sättigungskonzentration auf zu wachsen. Dabei ist der Abstand von der Sättigungskonzentration proportional der Konzentration an Chinolingelb. Dieser Zusammenhang läßt sich durch die Annahme deuten, daß die Fremdstoffmoleküle an

den vorhandenen Kristallstufen adsorbiert werden und deren Wanderung zum Stillstand bringen, sobald der Flächenkeimradius gleich dem halben mittleren Abstand zwischen zwei Fremdstoffmolekülen ist. - Die Auflösung von TlBr kommt bei Zusatz von Chinolingelb bereits unterhalb der Sättigungskonzentration zum Stillstand. Es entsteht also durch den Fremdstoff ein indifferentes Konzentrationsgebiet, in welchem weder Wachstum noch Auflösung stattfindet.

Das Fehlen von Halbkristallagen am Sättigungspunkt hat zur Folge, daß zwischen gut ausgebildeten Kriställchen verschiedener Größe keine Umlösung stattfinden kann. Diese Konsequenz wird zum Schluß durch mikro-photographische Beobachtung eines Thalliumjodid-Niederschlages über längere Zeit demonstriert. Dabei wurde beobachtet, daß einzelne Aggregate von Kriställchen sehr wohl in der Lage sind, auf Kosten aller übrigen zu wachsen. Dieser Befund ist im Zusammenhang mit früheren Beobachtungen bei Fällungsversuchen von besonderem Interesse.

L i t e r a t u r

1) R. MARC, Z. physik. Chem. 67, 470 (1909).

2) C.W. DAVIES and G.H. NANCOLLAS, Trans. Faraday Soc. 51, 818 (1955).

3) W. KOSSEL, Nachr. Göttinger Ges. Wiss. Seite 135 (1927); Leipziger Vorträge S. 1 (1928); Naturw. 18, 901 (1930).

4) I.N. STRANSKI, Z. physik. Chem. 136, 259 (1928); Z. Elektrochem. 36, 25 (1929); Z. physik. Chem. 11, 342 (1931); Naturw. 19, 689 (1931).

5) J.H. BRANDES und M. VOLMER, Z. physik. Chem. A 155, 466 (1931).

6) R. KAISCHEW and I.N. STRANSKI, Ann. Physik 23, 330 (1935).

7) D.N. ARTEMIEW, Z. Krist. 48, 417 (1911).

8) A. NEUHAUS, Z. Krist. 68, 15 (1928).

9) I.N. STRANSKI, Discuss. Faraday Soc. 5, 13 (1949).

10) K. SPANGENBERG, Handwörterbuch der Naturwissenschaften X, 362 (Jena 1934).

11) M. VOLMER, "Kinetik der Phasenbildung" (Dresden u. Leipzig 1939), Seite 114.

12) W. KLEBER, Zbl. Mineralog. Geol. Paläontol. A Seite 353 (1938).

13) C.W. DAVIES and A.L. JONES, Trans. Faraday Soc. 51, 812 (1955).

14) M. KAHLWEIT, Z. physik. Chem. N.F. 32, 340 (1962).

15) W.K. BURTON and N. CABRERA, Discuss. Faraday Soc. 5, 33-48 (1949).

16) W.K. BURTON, N. CABRERA and F.C. FRANK, Phil. Trans. Roy. Soc. A 243, 299-358 (1951).

17) H. HERTZ, Ann. Phys. 17, 177 (1882).

18) M. KNUDSEN, Ann. Phys. 29, 179 (1909).

19) I. LANGMUIR, Phys. Rev. 2, 329 (1913).

20) J.P. HIRTH and G.M. POUND, J. Chem. Phys. 26, 1216 (1957).

21) J.P. HIRTH and G.M. POUND, J. Phys. Chem. 64, 619 (1960).

22) F.C. FRANK, Discuss. Faraday Soc. 5, 48 (1949).

23) J.J. GILMAN and W.G. JOHNSTON, J. appl. Phys. 27, 1018 (1956).

24) J.P. HIRTH and G.M. POUND, Progress in Materials Science, Bd. 11, (Editor B. CHALMERS) Pergamon Press 1963.

25) S.A. KITCHENER and R.F. STRICKLAND-CONSTABLE, Proc. Roy. Soc. A 245, 93 (1958).

26) F.C. FRANK, Acta Cryst. 4, 497 (1951).

27) N. CABRERA, M.M. LEVINE and J.S. PLASKETT, Phys. Rev. 96, 1153 (1954).

28) N. CABRERA and M.M. LEVINE, Phil. Mag. 1, 450 (1956).

29) M. VOLMER und W. SCHULTZE, Z. physik. Chem. A 156, 1 (1931).

30) A. SEIDELL, "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds", Bd. I, Seite 1538 (New York 1940).

31) W. NERNST, Z. physik. Chem. 47, 52 (1904).

32) M. von SMOLUCHOWSKI, Physik. Z. 17, 557; 585 (1916).

33) C. ZENER, J. appl. Phys. 20, 950 (1949).

34) M. KAHLWEIT, Z. physik. Chem. N.F. 28, 245 (1961).

35) F. BOOTH, J. Chem. Phys. 19, 391 (1951).

36) M. EIGEN und K. TAMM, Z. Elektrochem. 66, 93 (1962).

37) G. MAASS, Dissertation Göttingen 1962.

38) R. MARC und W. WENCK, Z. physik. Chem. 68, 104 (1910);
R. MARC, Z. physik. Chem. 73, 685 (1910);
Z. physik. Chem. 79, 71 (1912).

39) H.E. BUCKLEY, "Crystal Growth", New York 1951.

40) J. WHETSTONE, Discuss. Faraday Soc. 16, 132 (1954).

41) N. CABRERA and D.A. VERMILYEA, "Growth and Perfection of Crystals", Proceedings of an International Conference, Editors DOREMUS et al. (New York 1958), S. 393.

42) P.B PRICE, D.A. VERMILYEA and M.B. WEBB, Acta Met. 6, 524 (1958).

43) G. TAPPE und M. KAHLWEIT, Z. physik. Chem. N.F. 30, 90 (1961).

44) H. FISCHER, "Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen", (Berlin 1954), S. 247.

45) M. KAHLWEIT, Z. physik. Chem. N.F. 25, 1 (1960).

46) B. HONIGMANN, Z. Elektrochem. 56, 342 (1952).

47) A. SCHUBNIKOW, Z. Krist. 54, 261 (1914).

48) C. WAGNER, Z. Elektrochem. 65, 581 (1961).

49) M. KAHLWEIT, Z. physik. Chem. N.F. 36, 292 (1963).

L e b e n s l a u f

Am 19. August 1932 wurde ich, Roland REICH, als Sohn des 1941 verstorbenen ordentlichen Professors für Physik, Dr. Max REICH, und seiner Frau Käthe, geb. RUPRECHT, in Göttingen geboren.

Von 1939 bis 1942 besuchte ich in Göttingen die Grundschule und anschließend die Felix-Klein-Oberschule, die ich Ostern 1951 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Nachdem ich ein Semester in der Feinmechanikerwerkstatt des I. Physikalischen Instituts in Göttingen als Volontär gearbeitet hatte, studierte ich vom Winter 1951/52 bis zum Winter 1952/53 in Tübingen Mathematik und Physik. Im Sommer 1953 setzte ich mein Studium in Münster fort, wo ich mich mehr der Chemie zuwandte und im Sommer 1956 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung bestand.

Ab Winter 1956/57 studierte ich in Göttingen und begann im Herbst 1958 im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie unter Leitung von Herrn Professor Dr. C. WAGNER und Herrn Dr. M. KAHLWEIT mit der Anfertigung einer Diplomarbeit über die Kinetik der Ausscheidung einer zweiten flüssigen Phase aus einer wässerigen Lösung. Die Arbeit wurde in der Zeitschrift für physikalische Chemie N.F. 27, 80 (1961) veröffentlicht.

Im Dezember 1960 bestand ich die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Anschließend setzte ich unter der Anregung von Herrn Professor Dr. C. WAGNER und Herrn Dr. M. KAHLWEIT meine Arbeiten über die Kinetik der Phasenbildung fort und untersuchte auch den Einfluß grenzflächenaktiver Stoffe. Seit Herbst 1961 verlagerte sich unser Interesse mehr auf die Kinetik des Kristallwachstums aus wässerigen Lösungen, das Thema der vorliegenden Arbeit.

Während meines Studiums hörte ich Vorlesungen bei den Herren Professoren: H. BROCKMANN, A. FLAMMERSFELD, O. GLEMSER, P. HAASEN, T. HEUMANN, R. HILSCH, W. JOST, E. KAMKE, W. KLEMM, A. KNAPPWOST, G. KORTÜM, W. KOSSEL, G. LÜDERS, W. LÜTTKE, E. MEYER, F. MICHEEL, G. PICKERT, H. SCHÄFER, M. SCHÄFER, H. SEIFERT, W. SEITH, H. STREHLOW, C. WAGNER und G. WITTIG.